

CDV to WO 95/33006

B1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3191054号
(P3191054)

(45) 発行日 平成13年7月23日 (2001.7.23)

(24) 登録日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

C08L 53/02
23/16

C08L 53/02
23/16

請求項の数19(全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平8-501178

(86) (22) 出願日 平成7年6月1日 (1995.6.1)

(65) 公表番号 特表平10-501285

(43) 公表日 平成10年2月3日 (1998.2.3)

(86) 国際出願番号 PCT/US95/06903

(87) 国際公開番号 WO95/33006

(87) 国際公開日 平成7年12月7日 (1995.12.7)

審査請求日 平成10年12月24日 (1998.12.24)

(31) 優先権主張番号 252, 489

(32) 優先日 平成6年6月1日 (1994.6.1)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 298, 238

(32) 優先日 平成6年8月29日 (1994.8.29)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 999999999

ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

アメリカ合衆国ミシガン州48674ミドラ

ンド・ダウセンター2030

(72) 発明者 ベトソ, ステイーブン・アール

スイス・シーエイチ-8810-ホルゲン・

ベルクストラツセ14

(72) 発明者 ゲスト, マーティン・ジエイ

オランダ・エヌエル・テルノイゼン・フ

アーレンハイトラーン10

(74) 代理人 999999999

弁理士 小田島 平吉

審査官 原田 隆興

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ブレンド組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも1種のスチレン系ブロックコポリマーを全組成物の70から90重量パーセントおよび (b) 少なくとも1種の実質的に線状であるエチレン/α-オレフィンインターポリマーを全組成物の10から30重量パーセント含む熱可塑性エラストマーブレンド組成物であって、該スチレン系ブロックコポリマーが、1種のゴムモノマーセグメントと2種のスチレン系モノマーセグメントを有し、且つ10~35重量%のスチレンを含むスチレン系トリブロックコポリマーであり、そして該実質的に線状であるエチレン/α-オレフィンインターポリマーが少なくとも1種のC₃-C₂₀ α-オレフィンを含み、そしてこの実質的に線状であるエチレン/α-オレフィンインターポリマーが、

i. 0.0865g/ccから0.885g/ccの密度を有し、

ii. 50パーセント以上の短鎖分枝分布指数 (SCBDI) を有し、

iii. 示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した時に融点を1つ示し、

iv. メルトフロー比I₁₀/I₂が≥5.63であり、

v. 式: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ で定義される分子量分布 M_w/M_n を示し、そして

vi. 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じI₂と M_w/M_n を有する線状エチレン/C₃-C₂₀ α-オレフィンインターポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50パーセント大きく、更に該組成物が、

vii. -26℃から24℃の範囲全体にわたる貯蔵モジュラスが 3.5×10^9 ダイン/cm² 以下であり、

PCT
Publication
no.

viii. 24℃における貯蔵モジュラスに対する-26℃における貯蔵モジュラスの比率が3以下であり、そして
ix. -26℃および24℃における貯蔵モジュラスが、それぞれ、この組成物に含めるスチレンブロックコポリマー部分が混ぜものなしで-26℃および24℃において示す貯蔵モジュラスよりも0.4から2.2倍高い、
として特徴づけられる組成物。

【請求項2】上記実質的に線状であるエチレンインターポリマーが、ポリマーバックボーンに沿って長鎖分枝を炭素1000個当たり0.01個から長鎖分枝を炭素1000個当たり3個有するとして更に特徴づけられる請求の範囲第1項の組成物。

【請求項3】該少なくとも1種のC₃-C₂₀ α-オレフィンが1-プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンから成る群から選択される請求の範囲第1項の組成物。

【請求項4】該エチレンインターポリマーがエチレンと1-オクテンのコポリマーである請求の範囲第2項の組成物。

【請求項5】該スチレン系セグメントがスチレンである請求の範囲第1項の組成物。

【請求項6】該スチレン系トリブロックコポリマーがスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン-ブテン/スチレンおよびスチレン/エチレン-プロピレン/スチレンから成る群から選択される請求の範囲第1項の組成物。

【請求項7】該ゴムモノマーセグメントが不飽和である請求の範囲第1項の組成物。

【請求項8】該ゴムセグメントがブタジエンおよびイソプレンから成る群から選択される請求の範囲第7項の組成物。

【請求項9】該ゴムモノマーセグメントが飽和である請求の範囲第1項の組成物。

【請求項10】該ゴムセグメントがエチレン-ブテンおよびエチレン-プロピレンから成る群から選択される請求の範囲第9項の組成物。

【請求項11】全組成物の25重量パーセントがスチレン/ブタジエン/スチレンのブロックコポリマーである請求の範囲第1項の組成物。

【請求項12】全組成物の25重量パーセントがスチレン/イソプレン/スチレンのブロックコポリマーである請求の範囲第1項の組成物。

【請求項13】全組成物の25重量パーセントがスチレン/エチレン-ブテン/スチレンのブロックコポリマーである請求の範囲第1項の組成物。

【請求項14】全組成物の25重量パーセントがスチレン/エチレン-プロピレン/スチレンのブロックコポリマーである請求の範囲第1項の組成物。

【請求項15】(a) 少なくとも1種のスチレン系ブロックコポリマーを全組成物の70から90重量パーセントお

よび(b) 少なくとも1種の均一分枝線状エチレン/α-オレフィンインターポリマーを全組成物の10から30重量パーセント含む熱可塑性エラストマーブレンド組成物であって、該スチレン系ブロックコポリマーが、1種のゴムモノマーセグメントと2種のスチレン系モノマーセグメントを有し、且つ10~35重量%のスチレンを含むスチレン系トリブロックコポリマーであり、そして該均一分枝線状エチレン/α-オレフィンインターポリマーが、
少なくとも1種のC₃-C₂₀ α-オレフィンを含み、そしてこの均一分枝線状エチレン/α-オレフィンインターポリマーが、

- i. 0.865g/ccから0.885g/ccの密度を有し、
- ii. 50パーセント以上の短鎖分枝分布指数(SCBDI)を有し、そして
- iii. 示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した時に融点を1つ示し、
更に該組成物が、
- iv. -26℃から24℃の範囲全体にわたる貯蔵モジュラスが 3.5×10^9 ダイン/cm²以下であり、
- v. 24℃における貯蔵モジュラスに対する-26℃における貯蔵モジュラスの比率が3以下であり、そして
- vi. -26℃および24℃における貯蔵モジュラスが、それぞれ、この組成物に含めるスチレンブロックコポリマー部分が混ぜものなしで-26℃および24℃において示す貯蔵モジュラスよりも0.4から2.2倍高い、
として特徴づけられる組成物。

【請求項16】製造品をフィルタ、繊維または成形物の形態で製造する方法であって、

- a) 少なくとも1種のスチレン系ブロックコポリマーを全組成物の70から90重量パーセント、及び
少なくとも1種の実質的に線状であるエチレン/α-オレフィンインターポリマーを全組成物の10から30重量パーセントを含有し、

該スチレン系ブロックコポリマーが、1種のゴムモノマーセグメントと2種のスチレン系モノマーセグメントを有し、且つ10~35重量%のスチレンを含むスチレン系トリブロックコポリマーであり、そして該実質的に線状であるエチレン/α-オレフィンインターポリマーが、
少なくとも1種のC₃-C₂₀ α-オレフィンを含み、そしてこの実質的に線状であるエチレン/α-オレフィンインターポリマーが、

- i. 0.865g/ccから0.885g/ccの密度を有し、
- ii. 50パーセント以上の短鎖分枝分布指数(SCBDI)を有し、
- iii. 示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した時に融点を1つ示し、
- iv. メルトフロー比I₁₀/I₂が ≥ 5.63 であり、
- v. 式: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ で定義される分子量分布 M_w/M_n を示し、そして
- vi. 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界

せん断速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する線状エチレン/ C_3-C_{20} α -オレフィンインターポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50パーセント大きく、

更に該組成物が、

vii. -26°C から 24°C の範囲全体にわたる貯蔵モジュラスが 3.5×10^9 ダイン/ cm^2 以下であり、

viii. 24°C における貯蔵モジュラスに対する -26°C における貯蔵モジュラスの比率が3以下であり、そして

ix. -26°C および 24°C における貯蔵モジュラスが、それぞれ、この組成物に含めるスチレンブロックコポリマー部分が混ぜものなしで -26°C および 24°C において示す貯蔵モジュラスよりも0.4から2.2倍高い、

として特徴づけられる組成物を準備し、

b) 該組成物を、この組成物を製造品に成形するに充分な温度に加熱し、

c) この加熱した組成物をフィルム、繊維または成形品に成形し、そして

d) このフィルム、繊維または成形品を集めるか或はさらなる処理のためこのフィルム、繊維または成形品を移送する、

ことを含む方法。

【請求項17】更に抗酸化剤、粘着添加剤、抗ブロック添加剤、着色剤、顔料、ワックス、核形成剤、増量用オイル、充填材または粘着付与剤を含有する請求の範囲第1ないし15項のいずれかに記載の組成物。

【請求項18】アスファルトの改質、ポリマー加工、衝撃および表面改質、オイルゲル粘度の改質およびゴム増量剤/結合剤配合のために供給される請求の範囲第1ないし15項のいずれかに記載の組成物。

【請求項19】接着剤の配合またはシーラントの配合の形態の請求の範囲第1ないし15項のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

本発明は、実質的に不活性な熱弾性増量剤(substantially inert thermoelastic extenders)を含有させた熱可塑性エラストマー組成物に関する。特に、本発明は、スチレンのブロックコポリマー類を均一なエチレンインターポリマーとのブレンド組み合わせで含む熱可塑性エラストマー組成物に関する。

スチレンのブロックコポリマー類は非常に用途が広い熱可塑性エラストマーであり、これらはこの産業においてしばしば、熱可塑性樹脂およびエンジニアリング熱可塑性材の衝撃改質を行う目的、或はいろいろな種類の樹脂を相溶させる目的で幅広く用いられている。スチレンのブロックコポリマー類は強くて柔軟な高性能エラストマーであるとして認識されており、これらは加硫を受けさせる必要なく幅広い使用温度範囲に渡って優れた弾性を示す。スチレンのブロックコポリマー類は、幅広い用途を有しそしてユニークな分子構造を有していることか

ら、幅広いスペクトルの最終使用、例えば成形品、自動車の内装および外装部品、並びに医学デバイスなどで用いられている。

線状、ジブロック、トリブロックおよび放射状(radial)分子構造を有するスチレンブロックコポリマー類が入手可能である。各々のポリマー分子はスチレン系ブロックセグメントとゴムモノマーブロックセグメントから成る。このゴムセグメントは飽和または不飽和モノマー単位、例えばそれぞれ、エチレン/ブテンおよびエチレン/プロピレンなど、またはブタジエンおよびイソプレンなどから成り得る。飽和ゴムモノマーセグメントを有するスチレンブロックコポリマー類は、典型的に、不飽和ゴムモノマーセグメントから成るコポリマーに比較して、改良された熱安定性、酸化安定性および加工安定性、改良された透明性または透過性、良好な耐候性および高温実用性(serviceability)を示す。

スチレンのブロックコポリマー類は非常に有用であるが、これらは数多くの欠点を有する。この材料の製造は相対的に高価で製造条件の要求がかなり難しいことからしばしば供給量が不足する。このようなブロックコポリマー類と容易には混和しないポリマー成分、例えば通常のポリエチレン類などとのブレンド物は、劣った機械的特性を示す可能性があり、特に破壊特性が劣り、かつ延性に関連した特性、例えば破壊引張り伸びなどが劣る。更に、飽和ゴムモノマーセグメントを有するスチレンブロックコポリマー類の場合、便利に熱をかけることでこれらの粒子またはペレットを熔融させて一緒に融合させることができないことから、これらを調合して加工するのはかなり困難である。通常の装置、例えばバンバリーミキサーなどを用いた加工は、典型的に、最初に誘導期間、即ち遅延期間が存在することを特徴とし、これが加工コストに加わる。別の欠点として、このような遅れ

(これは実質的に追加的熱履歴になる)がそのコポリマーの熱安定性および加工安定性全体を低くする一因になる可能性がある。

スチレンのブロックコポリマー類は材料コストが高く、不足しておりかつ加工が困難なことから、これらが有する鍵となる弾性特性を実質的に変えることなくこれらを有効量で増量することができるブレンド用成分を提供するのが望ましい。飽和ゴムブロックコポリマーを有するスチレンブロックコポリマー類と他のポリマー成分のブレンド物で、このブレンド物が透明でありながら該ブロックコポリマーが示す性能が保持または改良されているブレンド物を提供することができれば更に望ましい。また、飽和ゴムモノマーセグメントを有するスチレンブロックコポリマー類が示すUV安定性および耐摩耗性を改良することができれば望ましく、同様に、飽和ゴムモノマーセグメントを有するスチレンブロックコポリマー類を熱加工することに関連した遅延時間を実質的に短くすることを可能にする加工助剤または融合促進剤とし

て機能する成分材料を提供することができれば望ましい。更に、不飽和ゴムモノマーブロックセグメントを有するブロックコポリマー類（飽和ゴムモノマーセグメントを有するブロックコポリマーに典型的に伴う高い製造コストがかからない）の特性を改良することができれば望ましい。

通常の熱可塑性エラストマー材料に関連した上記困難さを軽減する必要性を長い間感じてはいたが、不幸なことに、それを行おうとする従来技術の努力は完全には満足されるものでなかった。通常の熱弾性材料を使用し易くしようとする従来技術の提案は、これに硬化段階を伴わせるか或はこれを多成分組成物にすることを伴う傾向があり、その結果として多大な配合要求を伴っていた。例えば、Shell Oil Companyは、この会社のKratonパンフレットの中で、Kraton材料は高度に増量可能で、これは恐らくは充填材、樹脂および油を伴う特殊な組み合わせによるものであらうと述べている。このパンフレットの3頁に、Kraton DコンパンドおよびKraton Gコンパンドには他の適切な材料が入っていると記述されている。更に、他の材料（単独または組み合わせで充填材および油を含む）を用いる場合、これらを固体状のブロックコポリマー樹脂と均一に混合するには特殊な取り扱いおよび装置が必要になるであらうと予測される。

通常の熱弾性材料、例えばエチレン／酢酸ビニル（EVA）コポリマー類などをブロックコポリマー類の一成分系増量剤として用いると、その最終組成物が示す弾性、流動性、安定性または硬度特性が、個々のブロックコポリマーから成る混ぜものなしの組成物が示すそれに比較して実質的に変化する傾向がある。ブロックコポリマー類と組み合わせでエチレン／ α -オレフィンインターポリマー類を用いることを伴う更に別の従来技術の開示、例えば米国特許第5,272,236号（これには実質的に線状であるエチレンインターポリマー類とスチレンブタジエンコポリマー類のブレンド物が開示されている）およびPlastics Technology、1994年8月、54頁（これには成形品で用いるに有用な類似ブレンド物が述べられている）は、そのような材料を実質的に不活性な増量剤として用いることを可能にする特定条件を教示しておらず、かつスチレンのブロックコポリマー類が有する不十分な特性を完全に解決するものでもない。

少なくとも1種のブロックコポリマーをDSCで単一の融点を示す少なくとも1種の均一分枝エチレンインターポリマーと所定量で組み合わせるとこの組成物に含めるブロックコポリマー部分と本質的に同じ弾性および硬度特性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見い出した。この均一分枝エチレンインターポリマーが有する特別な効果は、該スチレンブロックコポリマーの実質的に不活性な熱弾性増量剤であるとして記述可能である。

本発明の1つの面は、（a）少なくとも1種のスチレ

ン系ブロックコポリマーを全組成物の50から99重量パーセントおよび（b）少なくとも1種の実質的に線状であるエチレン／ α -オレフィンインターポリマーを全組成物の1から50重量パーセント含む熱可塑性エラストマーブレンド組成物であり、ここで、この実質的に線状であるエチレン／ α -オレフィンインターポリマーは、少なくとも1種のC₃-C₂₀ α -オレフィンを含み、そしてこの実質的に線状であるエチレン／ α -オレフィンインターポリマーは、

- i. 0.0855g/ccから0.905g/ccの密度を有し、
 - ii. 50パーセント以上の短鎖分枝分布指数（short chain branching distribution index）（SCBDI）を有し、
 - iii. 示差走査熱量計（differential scanning calorimetry）（DSC）を用いて測定した時に融点を1つ示し、
 - iv. メルトフロー比I₁₀/I₂が ≥ 5.63 であり、
 - v. 式： $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ で定義される分子量分布 M_w/M_n を示し、そして
 - vi. 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じI₂と M_w/M_n を有する線状エチレン/C₃-C₂₀ α -オレフィンインターポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50パーセント大きい、
- として特徴づけられる。

本発明の別の面は、（a）少なくとも1種のスチレン系ブロックコポリマーを全組成物の50から99重量パーセントおよび（b）少なくとも1種の均一分枝線状エチレン／ α -オレフィンインターポリマーを全組成物の1から50重量パーセント含む熱可塑性エラストマーブレンド組成物であり、ここで、この均一分枝線状エチレン／ α -オレフィンインターポリマーは、少なくとも1種のC₃-C₂₀ α -オレフィンを含み、そしてこの均一分枝線状エチレン／ α -オレフィンインターポリマーは、

- i. 0.0855g/ccから0.905g/ccの密度を有し、
 - ii. 50パーセント以上の短鎖分枝分布指数（SCBDI）を有し、そして
 - iii. 示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した時に融点を1つ示す、
- として特徴づけられる。

本発明の別の面は、この新規な熱可塑性エラストマー組成物から製造品をフィルム、繊維または成形物の形態で製造する方法である。

更に別の面において、本発明は、この新規な熱可塑性エラストマー組成物から作られる製造品をフィルム、繊維または成形物の形態で提供する。

この新規な組成物は、実質的に改造していない混ぜものなしのブロックコポリマーと同様な有用性を有することに加えてまた改良された加工性を示す。融合促進剤および加工助剤として機能する特別なエチレンインターポ

リマー類を用いると、飽和ゴムモノマー単位を有するスチレンブロックコポリマー類に特徴的な加工遅延時間が実質的に短くなる。

本発明の更に別の利点として、また、この新規な組成物は、熱、せん断および紫外線などの如き応力にさらされた時、不飽和ゴムモノマー単位を有する比較スチレンブロックコポリマーに比較して改良された安定性を示す。

この選ばれたエチレンインターポリマー類が実質的に不活性な熱弾性増量剤として機能することは驚くべきことである、と言うのは、このような熱弾性ポリマー類は一般に弾性を示しはするが、この特性とブロックコポリマー類の特性とは実質的に異なる可能性があり、そしてこれらの成分に固有の化学は実質的に異なるにも拘らず、この組成物で良好な混和が達成されるからである。

本発明を特定の作用理論いずれかに限定するものでないが、このような驚くべき向上は、組成物に均一で弾性を示す均一分枝エチレンインターポリマーを用いるとユニークな相溶性と混和性を得ることができることによるものであると考えている。このような有用性および改良は、通常の熱弾性材料、例えばエチレン/酢酸ビニル(EVA)コポリマー類など(酢酸ビニルのレベルが高い場合でも)を用いることでも、ポリマーの密度が0.905g/ccより実質的に大きいエチレンインターポリマーを用いることでも得られない。

図1は、Rheometrics Solid Analyzer RSA-IIを用いて発明実施例6および8および比較実験7、9および10を測定した時の動的貯蔵モジュラス(dynamic storage modulus)を温度に対してプロットした図である。

図2は、発明実施例6および8および比較実験7、9および10に関して成分材料の重量平均貢献度を基にして予測した時の動的貯蔵モジュラスを温度に対してプロットした図である。

図3は、Rheometrics Rheometer RMS-800を用いて発明実施例6および8および比較実験7、9および10を190℃で測定した時の動的コンプレックス粘度(dynamic complex viscosity)をせん断速度に対してプロットした図である。

図4は、Rheometrics Solid Analyzer RSA-IIを用いて実施例6-10を測定した時の動的貯蔵モジュラスを温度に対してプロットした図である。

図5は、実施例6-10に関して成分材料の重量平均貢献度を基にして予測した時の動的貯蔵モジュラスを温度に対してプロットした図である。

図6は、Rheometrics Rheometer RMS-800を用いて実施例6-10を190℃で測定した時の動的コンプレックス粘度をせん断速度に対してプロットした図である。

図7は、Rheometrics Solid Analyzer RSA-IIを用いて発明実施例16および18および比較実験17、19およ

び20を測定した時の動的貯蔵モジュラスを温度に対してプロットした図である。

図8は、Rheometrics Rheometer RMS-800を用いて実施例11-15を190℃で測定した時の動的コンプレックス粘度をせん断速度に対してプロットした図である。

図9は、Rheometrics Solid Analyzer RSA-IIを用いて実施例11、22および23および比較実験12、24および25を測定した時の動的貯蔵モジュラスを温度に対してプロットした図である。

図10は、ハーク(Haake)トルクミキサーを用いて比較実験17を240℃で測定した時のハークトルク応答を時間に対してプロットした図である。

図11は、ハークトルクミキサーを用いて発明実施例16を240℃で測定した時のハークトルク応答を時間に対してプロットした図である。

図12は、ハークトルクミキサーを用いて実施例22を240℃で測定した時のハークトルク応答を時間に対してプロットした図である。

図13は、Rheometrics Solid Analyzer RSA-IIを用いて発明実施例7、23-26を測定した時の動的貯蔵モジュラスを温度に対してプロットした図である。

この新規な熱弾性ブレンド組成物は、(a) -26℃から24℃の範囲全体に渡る貯蔵モジュラスが 3.5×10^9 ダイン/cm²以下であり、(b) 24℃における貯蔵モジュラスに対する-26℃における貯蔵モジュラスの比率が4以下であり、そして(c) -26℃および24℃における貯蔵モジュラスが、それぞれ、この組成物に含めるブロックコポリマー部分が混ぜものなしで-26℃および24℃において示す貯蔵モジュラスよりも0.2から3倍高い、として特徴づけられる。

このスチレンブロックコポリマーは、スチレン系単位で出来ているブロックセグメントとゴムモノマー、例えばブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、ペンタジエン、オクタジエン、エチレン/プロピレンおよびエチレン/ブテンなどの単位で出来ているブロックセグメントを有する。上記実質的に不活性な熱弾性エチレンインターポリマーは、DSCで単一の融点を示す均一分枝エチレンインターポリマーであり、より好適には、

(a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

(b) 式: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ で定義される分子量分布 M_w/M_n を示し、そして

(c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する比較線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50パーセント大きい、

として特徴づけられる実質的に線状であるエチレンポリマーである。

本明細書では、コポリマーまたはターポリマーなどを示す目的で言葉「インターポリマー」を用い、このイン

ターポリマーの製造ではエチレンと一緒に少なくとも1種の他のモノマーを重合させる。

本明細書では、実質的に熱押出し加工可能であるか或は比較的攻撃的な条件を必要とし得るが変形可能なポリマー類またはポリマー組成物を示す目的で言葉「熱可塑性」を用いる。

本明細書では、弾性特性を有する熱可塑性樹脂を意味する目的で言葉「熱弾性」を用い、ここで、弾性特性は、樹脂の薄フィルム（即ち ≤ 4 ミル）が示す1パーセント正割係数が15,000psi以下であること、或は破壊伸びが450パーセント以上であること、或は下記の機械的な動的貯蔵モジュラス（ E' ）特性を示す：

（a） -26°C から 24°C の範囲の貯蔵モジュラスが 5×10^9 ダイン/cm²以下であり、そして

（b） 24°C における貯蔵モジュラスに対する -26°C における貯蔵モジュラスの比率が8以下である、ことを意味する。

本明細書では、 -26°C から 24°C の範囲の機械的な動的貯蔵モジュラス（ E' ）が 3.5×10^9 ダイン/cm²以下でありそして 24°C における貯蔵モジュラスに対する -26°C における貯蔵モジュラスの比率が4以下である材料または組成物を意味する目的で言葉「エラストマー状」または「エラストマー」を用い、ここで、「完全な弾性」材料が示す比率は1になるであろう。

本明細書では、本発明の新規な組成物を調製する目的で熱弾性ポリマーと一緒に混合するブロックコポリマーが混ぜものなしの状態を示す特徴である弾性、流動性、高温実用性または硬度のいずれもこれを所定量で添加した時に実質的に変化しない熱弾性ポリマーを意味する目的で言葉「実質的に不活性な熱弾性増量剤」を用いる。優れた熱弾性ポリマーが示す効果は、この新規な組成物が、（1） -26°C および 24°C で示す貯蔵モジュラスが個々の混ぜものなしブロックコポリマーが -26°C および 24°C で示す貯蔵モジュラスの0.2倍より低くなくかつ3倍より高くなく（即ち、この組成物が -26°C および 24°C で示す貯蔵モジュラスが、それぞれ、この組成物に含めるブロックコポリマー部分が混ぜものなしで -26°C および 24°C において示す貯蔵モジュラスよりも0.2から3倍高く）、（2）10から100L/秒のせん断速度範囲全体に渡る動的コンプレックス粘度が個々の混ぜものなしブロックコポリマーが示すそれよりも0から50パーセント低く、そして（3）ASTM-D2240で測定した時のショアA硬度が個々の混ぜものなしブロックコポリマーとの比較において ± 3 単位の差で等しいか或はそれ以下である、として特徴づけられるような効果である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造で用いるに適切な実質的に不活性な熱弾性増量剤は、均一分枝エチレンインターポリマー類、より好適には実質的に線状であるエチレンインターポリマー類である。また、このエチレンインターポリマー類は少なくとも1種のC₃-C

20 α -オレフィンも含む。

本ポリエチレン技術では、密度が0.915g/ccに等しいか或はそれ以下であるポリマーサブセット（polymer subset）の線状低密度ポリエチレンを表示する目的で、言葉「超低密度ポリエチレン」（ULDPE）、「非常に低密度のポリエチレン」（VLDPE）および「線状で非常に低密度のポリエチレン」（LVLDPE）が互換的に用いられてきた。この場合、密度が0.915g/cc以上の線状ポリエチレン類に言葉「線状低密度ポリエチレン」（LLDPE）を適用する。ポリマーの密度が0.905g/cc以下であるエチレンインターポリマー類のみが本発明の一部である。このように、LLDPEとして知られる系列は本発明の一部でないが見なすが、他の向上に影響を与える目的でこれらを使用することも可能である。

本明細書では、言葉「不均一」および「不均一分枝している（不均一分枝）」を、通常の意味で、短鎖分枝分布指数が比較的低い線状エチレンインターポリマーの言及で用いる。短鎖分子分布指数（SCBDI）を、全モノマーモル含有量中央値の50%以内に入るモノマー含有量を有するポリマー分子の重量パーセントとして定義する。ポリオレフィン類（これは溶液から結晶化可能である）の短鎖分子分枝指数は、良く知られている昇温溶出分離（temperature rising elution fractionation）技術、例えばWild他著「Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed」、20巻、441頁（1982）、L.D.Cady著「“The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance,” SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron」オハイオ州、10月1-2日、107-119頁（1985）、または米国特許第4,798,081号に記述されている如き技術で測定可能である。不均一分枝線状エチレンインターポリマー類が示すSCBDIは典型的に30パーセント未満である。

本発明で用いるに適した不均一分枝線状インターポリマー類の市販例には、ダウケミカル社（the Dow Chemical Company）が供給しているATTANE ULDPEポリマー類およびUnion Carbide Corporationが供給しているFLEXOMER VLDPEポリマー類が含まれる。しかしながら、不均一分枝しているエチレンインターポリマー類は本発明の一部でない。

本明細書では、（1） α -オレフィンモノマー（類）が一定分子内でランダムに分布していること、（2）コポリマー分子の実質的に全部が同じエチレン対モノマー比を有すること、（3）インターポリマーが狭い短鎖分枝分布を示すことを特徴とすること〔短鎖分枝分布指数が30パーセント以上、より好適には50パーセント以上であること〕、および（4）公知の分別技術、例えばポリマーを温度の関数として分別溶出させることを伴う方法などで測定した時にインターポリマーが高密度（結晶性）ポリマー画分を測定可能量で本質的に含まないこと、を意味するとして、言葉「均一分枝してい

る（均一分子）」を定義する。

ブロックコポリマー類と有効に混合するに適した均一分枝エチレンインターポリマー類は線状のエチレンインターポリマー類であってもよいが、好適には、長鎖分枝を有する種類の実質的に線状であるエチレンインターポリマー類から選択する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造でブロックコポリマー類と混合するに有用な均一分枝線状エチレンインターポリマー類は、長鎖分枝を持たないが短鎖分枝を持つエチレンポリマー類であり、このような短鎖分枝は、重合してインターポリマーを生じるモノマーに由来するものであって同じポリマー鎖内および異なるポリマー鎖間の両方で均一に分布している。即ち、均一分枝線状エチレンインターポリマー類には、例えばElstonが米国特許第3,645,992号で記述している如き均一分枝分布重合方法を用いて製造された線状の低密度ポリエチレンポリマー類または線状の高密度ポリエチレンポリマー類の場合のように、長鎖分枝が存在していない。

この均一分枝線状エチレンインターポリマー類は、本分野の技術者に長鎖分枝を多数有することがよく知られているフリーラジカル開始剤使用高圧ポリエチレンではなく、またこれらは伝統的な不均一分枝している線状低密度エチレンでもない。

この均一分枝線状エチレン/ α -オレフィンインターポリマーの製造は本発明の決定的な面ではない。均一分枝線状エチレン/ α -オレフィンインターポリマー類は、チーグラ型触媒、例えばジルコニウムおよびバナジウム触媒系などに加えてメタロセン触媒系、例えばハフニウムを基とする触媒系などを用いた通常の方法で製造可能である。米国特許第4,937,299号でEwen他が行った開示および米国特許第5,218,071号でTsutsui他が行った開示が例示である。

均一分枝線状インターポリマー類の市販例には、三井化学 (Mitsui Chemical Company) が供給しているTAFMERポリマー類およびExxon Chemical Companyが供給しているEXACTポリマー類が含まれる。しかしながら、本発明で用いるに適切なインターポリマー類は、SCBDIが50以上でありそしてDSCで単一の融点を示すとして特徴づけられるインターポリマー類のみである。

本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマー類を、本明細書では、米国特許第5,272,236号および米国特許第5,278,272号と同様に定義する。スチレンのブロックコポリマー類を不活性に (inertly) 増量するに有用な実質的に線状であるエチレンインターポリマー類は、モノマーが一定のインターポリマー分子内でランダムに分布しておりそしてインターポリマー分子の実質的に全部がそのインターポリマー内で同じエチレン/モノマー比を有するインターポリマー類である。

本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインター

ポリマー類はユニークな種類の化合物であり、これは完全に異なる種類の均一分枝エチレンポリマー類である。これは、米国特許第3,645,992号でElstonが記述しているよく知られている種類の通常均一分枝線状エチレンインターポリマー類とは実質的に異なり、そして更にこれは、通常チーグラ重合不均一分枝線状エチレンポリマー類（例えばAnderson他が米国特許第4,076,698号に開示している技術などを用いて製造される例えば超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンまたは高密度ポリエチレンなど）と同じ種類のものでもなく、またこれは、フリーラジカル開始剤を高圧で用いた高分枝の高圧ポリエチレン類、例えば低密度ポリエチレン (LDPE)、エチレン-アクリル酸 (EAA) コポリマー類およびエチレン-酢酸ビニル (EVA) コポリマー類などと同じ種類のものでもない。

本発明で用いるに有用な実質的に線状であるエチレンインターポリマー類は、比較的狭い分子量分布を示すにも拘らず優れた加工性を有する。驚くべきことに、この実質的に線状であるエチレンインターポリマー類が示すメルトフロー比 (I_{10}/I_2) は多分散指数（即ち分子量分布 M_w/M_n ）から本質的に独立して幅広く変化し得る。このような驚くべき挙動は、例えばElstonが米国特許第3,645,992号で記述している如き均一分枝線状エチレンインターポリマー類また例えばAnderson他が米国特許第4,076,698号で記述している如き通常チーグラ重合不均一分枝線状ポリエチレンインターポリマー類とは全く対照的である。線状のエチレンインターポリマー類（均一分枝しているか或は不均一分枝しているかに拘らず）は、実質的に線状であるエチレンインターポリマー類とは異なり、多分散指数が高くなるとまた I_{10}/I_2 値も高くなると言った流動特性を示す。

実質的に線状であるエチレンインターポリマー類は、長鎖分枝を有して均一分枝しているエチレンポリマー類である。このような長鎖分枝はポリマーバックボーンと同じモノマー分布を有しておりそしてこれの長さはポリマーバックボーンの長さとはほぼ同じ長さであり得る。このポリマーバックボーンは、炭素1000個当たり0.01個の長鎖分枝から炭素1000個当たり3個の長鎖分枝、より好適には炭素1000個当たり0.01個の長鎖分枝から炭素1000個当たり1個の長鎖分枝、特別には炭素1000個当たり0.05個の長鎖分枝から炭素1000個当たり1個の長鎖分枝で置換されている。

長鎖分枝は、この産業で知られている通常技術、例えば ^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) 分光技術で測定可能であり、例えばRandallの方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), 285-297頁) などを用いて測定可能である。他の2つの方法は、低角レーザー光散乱検出器に連結させたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC-LALLS) および示差粘度測定検出器に連結させたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC-DV) である。このような技術を長鎖分枝検

出で用いることとそれの基礎となる理論は文献に詳細に示されている。例えばZimm, G. H. およびStockmayer, W. II., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) およびRudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) 103-112頁を参照のこと。

Willem deGrootおよびP. Steve Chum (両者ともダウケミカル社) は、1994年10月4日にセントルイス、ミズリー州で開催された「Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACSS)」会議で、GPC-DVは実質的に線状であるエチレンインターポリマー類に存在する長鎖分枝の定量を行うに有効な技術であることを示すデータを提示した。特に、deGrootおよびChumは、実質的に線状であるエチレンホモポリマーサンプルをZimm-Stockmayer式を用いて測定した時の長鎖分枝レベルと ^{13}C NMRを用いて測定した長鎖分枝レベルとが良好な相関関係を示すことを見出した。

更に、deGrootおよびChumは、ポリエチレンサンプルが溶液中で示す流体力学的体積はオクテンが存在していても変化しないことと、このように、そのサンプル中に存在するオクテンのモルパーセントを知ることによってオクテン短鎖分枝に起因する分子量上昇を説明することができることを見出した。deGrootおよびChumは、1-オクテン短鎖分子に起因する分子量上昇に対する貢献度を解く (deconvoluting) ことで、実質的に線状であるエチレン/オクテンに存在する長鎖分枝レベルの定量でGPC-DVを用いることができること、そしてGPC-DVで測定した時のLogの関数 (GPC重量平均分子量) は、実質的に線状であるエチレンポリマー類の長鎖分枝面 (長鎖分枝の度合でなく) は高度に分枝している高圧低密度ポリエチレン (LDPE) のそれに匹敵しておりそしてチーグラ型触媒、例えばチタン錯体などおよび通常の均一触媒、例えばハフニウムおよびバナジウム錯体などを用いて製造されたエチレンポリマー類とは明らかに異なることを説明していることを示した。

実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の場合の長鎖分枝の長さは、 α -オレフィン (類) をポリマーバックボーンに組み込む結果として生じる短鎖分枝より長い。本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマー類に長鎖分枝が存在することに関する実験的な効果は、流動学的特性が向上するとして明らかになり、このような特性を、本明細書では、気体押し出しレオメーター (gas extrusion rheometry) (GER) の結果および/またはメルトフロー (I_{10}/I_2) の上昇率で定量して表す。

言葉「線状エチレンポリマー」は、言葉「実質的に線状であるエチレンポリマー」とは対照的に、そのポリマーに長鎖分枝が測定可能量または論証可能量で存在していないこと、即ちそのポリマーが長鎖分枝で置換されている度合は平均で炭素1000個当たり0.01個未満であることを意味する。

適切な均一分枝エチレンインターポリマー類の製造でエチレンと一緒に重合させうに有用で適切な不飽和モノマー類はエチレン系不飽和モノマー類である。このようなモノマー類は、 C_3 - C_{20} α -オレフィン類、例えばプロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどである。好適なモノマー類には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンが含まれ、1-オクテンが特に好適である。少なくとも1種の C_3 - C_{20} α -オレフィンに加えてエチレンと一緒に重合可能な他のモノマー類には、スチレン、ハロ置換もしくはアルキル置換スチレン類、テトラフルオロエチレン類、ビニルベンゾシクロブタン類、ブタジエン類、イソブレン類、ペンタジエン類、ヘキサジエン類、オクタジエン類およびシクロアルケン類、例えばシクロペンテン、シクロヘキセンおよびシクロオクテンなどが含まれる。この均一分枝エチレンインターポリマー類は、典型的に、エチレンを1種の C_3 - C_{20} α -オレフィンと共重合させたコポリマーである。この均一分枝エチレンインターポリマー類は、最も好適にはエチレンと1-オテンのコポリマーである。

本発明で用いるに適したエチレンインターポリマー類の密度は、ASTM D-792に従って測定した時、一般に0.855グラム/立方センチメートル (g/cc) から0.905g/cc、好適には0.86g/ccから0.89g/cc、より好適には0.865g/ccから0.885g/ccの範囲である。このエチレンインターポリマーで要求される相溶性および不活性さを得るにあって密度の範囲は重要である。密度が0.905g/ccを越えるエチレンインターポリマー類は一般にエラストマーでなくなる。密度が0.855g/cc未満のインターポリマーはかなり高い粘着性を示し、加工および取り取り扱いが困難になる。

ASTM D-1238、条件190°C/2.16キログラム (kg) に従うメルトインデックス測定値 [これは以前には「条件E」として知られておりそしてまた I_2 としても知られていた] を便利に用いてエチレンインターポリマーの分子量を示す。メルトインデックスはポリマーの分子量に反比例する。従って、分子量が高くなればなるほどメルトインデックスが低くなるが、この関係は直線的でない。本明細書で用いるに有用なエチレンインターポリマー類が示すメルトインデックスは一般に0.01グラム/10分 (g/10分) から100g/10分、好適には0.1g/10分から40g/10分、特に1g/10分から10g/10分である。

エチレンインターポリマー類の分子量を特徴づけるに有用な他の測定は、より高い重量を用いたメルトインデックス測定、例えば通例ではASTM D-1238、条件190°C/10kg [以前は「条件N」として知られておりそしてまた I_{10} としても知られていた] の測定を行うことを伴う。本明細書では、「メルトフロー比」を、低い重量で

測定したメルトインデックス値に対する高い重量で測定したメルトインデックス値の比率として定義し、測定 I_{10} および I_2 メルトインデックス値の場合のメルトフロー比を便利に I_{10}/I_2 として表示する。不均一分枝および均一分枝両方の線状エチレンインターポリマー類が示す I_{10}/I_2 値は一般に7以上である。

本明細書で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の場合のメルトフロー比は、本発明で用いるインターポリマー類であるが長鎖分枝を実質的に持たない線状エチレンインターポリマー類とは異なり、実際、長鎖分枝度を示す、即ち I_{10}/I_2 メルトフロー比が高くなればなるほどポリマーの長鎖分枝度が高くなる。この実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の I_{10}/I_2 比は、好適には少なくとも5.63、特に5.63から20、最も特別には6から15である。

また、本明細書では気体押し出しレオメーター (GER) で測定したポリマーの見掛け粘度 (k ポイズで表す) であるとして定義する「流動学的プロセッシング・インデックス (processing index) 」 (PI) を用いることでも、実質的に線状であるエチレンインターポリマー類を区別することができる。この気体押し出しレオメーターは、「Polymer Engineering Science」、17巻、No.11、770頁 (1977) の中でM.Shida、R.N.ShroffおよびL.V.Cancioが記述していると共に、Van Nostrand Reinhold Co.が出版しているJohn Dealy著「Rheometers for Molten Plastics」、(1982) の97-99頁に記述されている。GER実験を、入り口角度が 180° で直径が0.754mmでL/Dが20:1のダイスを用いて250から5500psig (17-379バール) の範囲の窒素圧力下 190°C の温度で実施する。本明細書で用いる実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合のPIは、GERを用いて 2.15×10^6 ダイン/ cm^2 の見掛けせん断応力で測定した材料の見掛け粘度 (k ポイズで表す) である。好ましくは、本明細書に記述するユニークな実質的に線状であるエチレンインターポリマー類のPIは、0.01kポイズから50kポイズの範囲、好適には15kポイズ以下である。本明細書で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマーが示すPIは、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する比較線状エチレンインターポリマー (例えば米国特許第3,645,992号でElstonが記述している如き均一分枝線状インターポリマー、またはExxon Chemical CompanyがEXACTとして供給している均一分枝線状インターポリマー、またはMitsui Chemical CompanyがTAFMERとして供給している均一分枝線状インターポリマー) が示すPIの70%に等しいか或はそれ以下である。

この実質的に線状であるエチレンインターポリマー類が示すユニークな流動学的挙動を更に充分に特徴づける目的で、S.LaiおよびG.W.Knightが、最近、別の流動学的測定値であるダウ流動指数 (Dow Rheology Index) (DRI) を紹介 (ANTEC '93 Proceedings、INSITE (商

標) Technology Polyolefins (ITP) - 「エチレン α -オレフィンコポリマー類の構造/流動関係における新規な規則」、New Orleans、La、1993年5月) したが、これは、ポリマーが示す「長鎖分枝の結果としての弛張時間を正規化した値 (normalized relaxation time as the result of long chain branching)」を表す。DRIの範囲は、測定可能な長鎖分枝を少しも有していないポリマー類 (例えばTAFMERおよびEXACT製品) の場合の0から、15の範囲であり、これはメルトインデックスから独立している。一般に、低から中圧のエチレンポリマー類 (特に低密度) の場合、DRIは、熔融弾性および高せん断流動性に対して、メルトフロー比を用いた同じ試みが示す相関関係に比較して改良された相関関係を示し、そして本発明の実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の場合のDRIは、好適には少なくとも0.1、特に少なくとも0.5、最も特別には少なくとも0.8である。DRIは、方程式:

$$DRI = (3652879 * \tau_0^{1.00649} / \eta_0 - 1) / 10$$

から計算可能であり、ここで、

τ_0 は、材料が示す特徴的な弛張時間であり、そして η_0 はこの材料のゼロせん断粘度である。 τ_0 と η_0 は両方とも、Cross方程式、即ち

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + (\dot{\gamma} \tau_0)^{1-n})$$

に「最も良く適合する」値であり、ここで、 n はこの材料のパワーローインデックス (power law index) であり、そして η と $\dot{\gamma}$ はそれぞれ測定粘度およびせん断速度である。Rheometric Mechanical Spectrometer (RMS-800) を 160°C で0.1から100ラジアン/秒のダイナミック・スイープ・モード (dynamic sweep mode) で用いそして直径が0.754mmでL/Dが20:1のダイスを使用した気体押し出しレオメーター (GER) を1,000psiから5,000psiの押し出し圧力下 [これは0.086から0.43MPaのせん断応力に相当する] 190°C で用いることによって、粘度およびせん断速度の基本測定データを得る。特定の材料では、必要に応じて、メルトインデックスの変動に適応させる目的で 140°C から 190°C で測定を行うことができる。

表面の不規則さに関係した「メルトフラクチャー (melt fracture)」現象を識別する目的で、見掛けせん断速度に対する見掛けせん断応力のプロットを用いる。Ramamurthy「Journal of Rheology」、30 (2)、337-357、1986に従い、特定の臨界せん断速度を越えると観察される押し出し物の不規則さは、幅広い意味で2つの主要な型に分類分け可能である、即ち表面メルトフラクチャーとグロスメルトフラクチャーに分類分け可能である。

表面メルトフラクチャーは、明らかに安定した流れ条件下で起こり、そしてその詳細な範囲は、フィルムの鏡面光沢損失から、よりひどい「鮫肌」形態に至る。本開示では、押し出し物の表面粗さが40x倍率でのみ検出可

能になる、押し出し物の光沢が失われ始める時であるとして、表面メルトフラクチャーが起こり始める時 (OSMF) を特徴づける。この実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度は、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する比較線状エチレンインターポリマー (例えば米国特許第3,645,992号の中でElstonが記述している如き均一分枝線状インターポリマー) の表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい。

グロスメルトフラクチャーは、不安定な押し出し流れ条件下で起こり、そしてその詳細な範囲は規則正しい歪み (粗い部分と滑らかな部分が交互に現れる、螺旋状など) から不規則な歪みに至る。商業的受け入れに関して (例えばフィルム、コーティングおよび成形物として用いる場合) フィルム/成形品質および特性全体が良好であるには、表面の欠陥は存在していたとしても最小限でなくてはならない。本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の場合のグロスメルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力は 4×10^6 ダイン/cm²以上である。本明細書では、GERで押出した押し出し物が示す表面粗さおよび構造の変化を基準にして、表面メルトフラクチャーが起こり始める時 (OSMF) およびグロスメルトフラクチャーが起こり始める時 (OGMF) の臨界せん断速度を用いることにする。

エチレンインターポリマー類に関するモノマー分枝の分布を、短鎖分枝分布指数 (SCBDI) (Short Chain Branch Distribution Index) または組成分布分枝指数 (CDBI) (Composition Distribution Branch Index) で特徴付けるが、これを、全モノマーモル含有量中央値の50%以内に入るモノマー含有量を有するポリマー分子の重量%として定義する。ポリマーのCDBIは、本技術分野で知られている技術で得られるデータ、例えばWild他、Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., 20巻、441頁 (1982) または米国特許第4,798,081号に記述されている如き例えば昇温溶出分離法 (temperature rising elution fractionation) (本明細書では「TREF」と省略する) などから容易に計算される。本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマーおよび均一分枝線状エチレンインターポリマーのSCBDIまたはCDBIは、好適には30パーセント以上、特に50パーセント以上である。

本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマーおよび均一分枝線状エチレンインターポリマーは、TREF技術で測定した時、測定可能な量で「高密度」画分を本質的に含まない。この均一分枝エチレンインターポリマー類は、炭素1000個当たりのメチル数が2に等しいか或はそれ以下である分枝度を示すポリマー画分を含まない。

また、この「高密度のポリマー画分」は、炭素1000個

当たりのメチル数が2未満である分枝度を示すポリマー画分であるとして記述可能である。高密度ポリマー画分が存在していないことの利点は、とりわけ、このインターポリマー類自身の弾性が向上することと、本発明のブロックコポリマーと混合した時の相溶性が改良されることである。

本発明で用いる均一分枝エチレンインターポリマー類および好適な実質的に線状であるエチレンインターポリマー類は、また、DSCによる溶融ピークが1つであることでも特徴づけられる。しかしながら、0.875g/ccから0.905g/ccの範囲の密度を有する実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の場合の単一溶融ピークは、DSC装置の感度に応じて、その低溶融側に「ショルダー」または「ハンプ」を示す可能性があり、これは、このポリマーの全融解熱の12パーセント以下、典型的には9パーセント以下、より典型的には6パーセント以下を構成する。このようなアーティファクト (artifact) はポリマー内の鎖変動によるものであると考えられ、このアーティファクトは、このアーティファクトの溶融領域に渡って単一溶融ピークのスロープが単調に変化することを基にして識別される。このようなアーティファクトは、単一の溶融ピークを示す融点の34℃以内、典型的に27℃以内、より典型的に20℃以内に現れる。このような単一溶融ピークは、インジウムおよび脱イオン水で標準化した示差走査熱量計を用いて測定される。この方法は、サンプルの量が5-7mgであること、「第一加熱」で180℃にしてこの温度を4分間保持し、10℃/分で-30℃にまで冷却してこの温度を3分間保持しそして「第二加熱」において10℃/分で140℃にまで加熱することを伴う。温度曲線に対する「第二加熱」熱流から、この単一溶融ピークを測定する。ポリマーの全融解熱を上記曲線下の面積から計算する。化学天秤および重量パーセント計算を用いて上記アーティファクト (存在する場合) に起因する融解熱を測定することができる。

本発明で用いるエチレンインターポリマー類の分子量分布は、示差屈折計と混合多孔度カラムが3本備わっているWaters 150高温クロマトグラフィー装置を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定した分子量分布である。これらのカラムはPolymer Laboratoriesが供給しており、通常、 10^3 、 10^4 、 10^5 および 10^6 Åの孔サイズを有するように充填されている。その溶媒は1,2,4-トリクロロベンゼンであり、これを用い、インターポリマーサンプルが0.3重量%入っている溶液を注入用として調製する。その流量を1.0ミリリットル/分にし、装置運転温度を140℃にし、そして注入量を100マイクロリットルにする。

溶離体積と協力させて、狭い分子量分布のポリスチレン標準 (Polymer Laboratories製) を用いることで、ポリマーバックボーンに関する分子量測定値を引き出す。下記の方程式:

$M_{\text{ポリエチレン}} = a * (M_{\text{ポリエチレン}})^b$
 を引き出すに適切な、ポリエチレンとポリスチレンのMark-Houwink係数[WilliamsおよびWardが「Journal of Polymer Science」、Polymer Letters、6巻、621頁、1968の中で記述している如き]を用いて、相当するポリエチレンの分子量を測定する。

上記方程式において $a = 0.4316$ および $b = 1.0$ である。下記の式: $M_w = \sum w_i * M_i$ [式中、 w_i および M_i は、GPCカラムから溶離して来る i 番目の画分それぞれの重量分率および分子量である] に従う通常様式で、重量平均分子量 M_w を計算する。

本発明で用いる実質的に不活性なエチレンインターポリマー類(即ち実質的に線状であるエチレンインターポリマー類および均一分枝線状エチレンポリマー類)の M_w/M_n は1.5から2.5である。

この実質的に線状であるエチレンインターポリマー類の重合では、米国特許第5,272,236号および米国特許第5,278,272号に記述されている方法に一致する触媒を用いる限り、シングルサイト(single site)重合触媒、例えばCanickが米国特許第5,026,798号で記述しているか、或いはCanickが米国特許第5,055,438号で記述しているか、或はStevens他が米国特許第5,064,802号で記述しているモノシクロペンタジエニル遷移金属のオレフィン重合触媒を用いることができる。このような重合方法はまた提出日が1992年10月15日のPCT/US92/08812にも記述されている。しかしながら、好適には、適切な拘束幾何触媒(constrained geometry catalysts)、特に1990年7月3日付けで提出した米国出願連続番号545,403、1991年9月12日付けで提出した米国出願連続番号758,654(今は発行された米国特許第5,132,380号)、および1991年9月12日付けで提出した米国出願連続番号758,660に開示されている如き拘束幾何触媒を用いて、実質的に線状であるエチレンインターポリマー類を製造する。

本明細書で用いるに適切な共触媒には、これらに限定するものでないが、例えばポリマー状もしくはオリゴマー状のアルミノキサン類、特にメチルアルミノキサンまたは改質メチルアルミノキサン(例えば米国特許第5,041,584号、米国特許第4,544,762号、米国特許第5,015,749号および/または米国特許第5,041,585号に記述されている如く製造)に加えて、不活性で適合性を示す非配位性のイオン形成化合物などが含まれる。好適な共触媒は不活性で非配位性のホウ素化合物である。

本明細書で用いる均一分枝エチレンインターポリマー類を製造する重合条件は、好適には、溶液重合方法で用いるに有用な条件であるが、本発明の適用をそれに制限するものでない。適切な均一分枝インターポリマー類の製造では、また、適当な触媒および重合条件を用いることを条件としてスラリー重合方法および気相重合方法も有用である。実質的に線状であるエチレンインターポリ

マー類の場合、好適には連続溶液重合方法で重合を実施する。

本発明の均一分枝エチレンインターポリマー類の製造ではまた複数反応槽重合方法も使用可能であり、例えば1991年11月30日付けで提出した同時係属中の出願連続番号07/815,716および1993年1月29日付けで提出した連続番号08/010,958および米国特許第3,914,342号に開示されている方法も使用可能である。この複数の反応槽は直列もしくは並列またはそれらの組み合わせで運転可能でありそして/または異なる反応槽で異なる触媒を用いてもよい。

本明細書では、硬質ポリマー単位のブロックセグメントを少なくとも1つおよびゴムモノマー単位のブロックセグメントを少なくとも1つ有するエラストマー類を意味する目的で言葉「ブロックコポリマー」を用いる。しかしながら、一般にランダムポリマーである熱弾性エチレンインターポリマー類を上記言葉に包含させないことを意図する。好適なブロックコポリマー類は、飽和もしくは不飽和のゴムモノマーセグメントと組み合わせてステチレン型ポリマーの硬質セグメントを含有する。本発明で用いるに有用なブロックコポリマー類の構造は決定的でなく、線状型もしくは放射状型であってもよく、ジブロックまたはトリブロックであってもよく、或はそれらの如何なる組み合わせであってもよい。主要な構造は、好適には、トリブロック構造、より好適には線状トリブロック構造である。

本明細書で用いるに有用なブロックコポリマー類の製造は本発明の主題でない。このようなブロックコポリマー類の製造方法は本技術分野で知られている。不飽和ゴムモノマー単位を有する有用なブロックコポリマー類を製造するに適した触媒には、リチウムを基とする触媒、特にリチウムアルキル類が含まれる。米国特許第3,595,942号には、不飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマー類の水添を行って飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマー類を製造するに適切な方法が記述されている。このポリマー類の構造はその重合方法で決定される。例えば、リチウムアルキル類またはジリチオスチルベンなどの如き開始剤を用いて反応容器に所望のゴムモノマーを逐次的に導入するか、或は二官能のカップリング剤を用いてブロックコポリマーを2セグメント連成させると、線状ポリマー類が生じる。他方、不飽和ゴムモノマー単位を3個以上有するブロックコポリマー類に対して一官能の適切なカップリング剤を用いることにより、分枝構造を得ることができる。多官能カップリング剤、例えばジハロアルカン類またはアルケン類およびジビニルベンゼンなどに加えて特定の極性化合物、例えばハロゲン化ケイ素、シロキサン類、または一価アルコールとカルボン酸のエステルなどで連成を生じさせることができる。本発明の組成物の一部を形成するブロックコポリマー類を適切に記述することに関して、

そのポリマーに何らかのカップリング残基が存在していることは無視可能である。

不飽和ゴムモノマー単位を有する適切なブロックコポリマー類には、これらに限定するものでないが、スチレン-ブタジエン (SB)、スチレン-イソプレン (SI)、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン (SIS)、 α -メチルスチレン-ブタジエン- α -メチルスチレンおよび α -メチルスチレン-イソプレン- α -メチルスチレンなどが含まれる。

このブロックコポリマーのスチレン系部分は、好適には、スチレンおよびその類似物および同族体（これらには α -メチルスチレンおよび環置換スチレン類、特に環がメチルで置換されているスチレン類が含まれる）のポリマーまたはインターポリマーである。好適なスチレン系はスチレンおよび α -メチルスチレンであり、スチレンが特に好適である。

不飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマー類は、ブタジエンまたはイソプレンのホモポリマー類および上記2種ジエン類の一方または両方と少量のスチレン系モノマーとのコポリマー類を包含し得る。この使用するモノマーがブタジエンである場合、ブタジエンポリマーブロック中の縮合ブタジエン単位の35から55モルパーセントが1,2構造を有するのが好適である。従って、このようなブロックを水添すると、その結果として生じる生成物は、エチレンと1-ブテンで出来ている規則正しいコポリマーブロック (EB) であるか或はそれに類似している。使用する共役ジエンがイソプレンであると、その結果として生じる水添生成物は、エチレンとプロピレンで出来ている規則正しいコポリマーブロック (EP) であるか或はそれに類似している。飽和ゴムモノマー単位を有する好適なブロックコポリマー類はスチレン系単位のセグメントを少なくとも1つおよびエチレン-ブテンもしくはエチレン-プロピレンコポリマーのセグメントを少なくとも1つ含む。飽和ゴムモノマー単位を有するそのようなブロックコポリマー類の好適な例には、スチレン/エチレン-ブテンのコポリマー類、スチレン/エチレン-プロピレンのコポリマー類、スチレン/エチレン-ブテン/スチレン (SEBS) のコポリマー類、およびスチレン/エチレン-プロピレン/スチレン (SEPS) のコポリマー類が含まれる。

不飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマー類の水添を、好適には、アルミニウムアルキル化合物とニッケルもしくはコバルトのカルボン酸塩もしくはアルコキサイド類との反応生成物を含む触媒を用いて、スチレン系芳香族二重結合の水添度合を25パーセント以下にしなが

脂肪族二重結合の少なくとも80パーセントが実質的に完全に水添されるような条件下で行う。好適なブロックコポリマー類は、脂肪族二重結合の少なくとも99パーセントが水添されている一方で芳香族二重結合の水

添度合が5パーセント未満であるブロックコポリマー類である。
このスチレン系ブロックの比率は、該ブロックコポリマーの全重量の一般に8から65重量パーセントである。このブロックコポリマー類は、好適には、このブロックコポリマーの全重量を基準にしてスチレン系ブロックセグメントを10から35重量パーセントおよびゴムモノマーブロックセグメントを90から65重量パーセント含有する。

10 個々のブロックの平均分子量は特定の範囲内で多様であり得る。大部分の場合、スチレン系ブロックセグメントの数平均分子量は5,000から125,000の範囲、好適には7,000から60,000の範囲である一方、ゴムモノマーブロックセグメントの平均分子量は10,000から300,000、好適には30,000から150,000の範囲であろう。このブロックコポリマー全体が有する平均分子量は典型的に25,000から250,000、好適には35,000から200,000の範囲である。このような分子量はトリチウム計数方法または浸透圧測定方法で最も正確に測定される。

20 更に、本発明で用いるに適切な種々のブロックコポリマー類は、本技術分野でよく知られている方法のいずれかを用いて官能基、例えば無水マレイン酸などを少量グラフトとして組み込むことで改質を受けさせたものであってもよい。

本発明で用いるに有用なブロックコポリマー類は商業的に入手可能であり、例えばShell Chemical CompanyがKRATONの商標で供給しており、そしてDexco PolymersがVECTORの商標で供給している。

30 本発明の新規な熱可塑性エラストマー組成物に、一般に、(a) 少なくとも1種のブロックコポリマーを全組成物の50から99重量パーセントおよび(b) 少なくとも1種のエチレンインターポリマーを全組成物の1から50重量パーセント含める。好適には、この新規な組成物に、(a) 少なくとも1種のブロックコポリマーを全組成物の60から95、最も好適には70から90重量パーセントおよび(b) 少なくとも1種のエチレンインターポリマーを全組成物の5から40、最も好適には10から30重量パーセント含める。

40 更に、本発明の新規な熱可塑性エラストマー組成物は、

(a) -26°C から 24°C の範囲全体に渡る貯蔵モジュラス (E') が 3.5×10^9 ダイン/cm²以下、より好適には 3×10^9 ダイン/cm²以下であり、

(b) 24°C における貯蔵モジュラスに対する -26°C における貯蔵モジュラスの比率が4以下、好適には3以下であり、そして

(c) -26°C および 24°C における貯蔵モジュラスが、それぞれ、この組成物に含めるブロックコポリマー部分が混ぜものなしで -26°C および 24°C において示す貯蔵モジュラスよりも0.2から3倍、好適には0.25から2.6倍、

より好適には0.4から2.2倍高い、
として特徴づけられる。

また、本組成物に、添加剤、例えば抗酸化剤〔例えばヒンダードフェノール系、例えばIrganox 1010など〕、ホスファイト類〔例えばIrgafos 168など〕、粘着(cling)添加剤(例えばポリイソブチレンなど)、抗ブロック添加剤、着色剤、顔料、ワックス類、核形成剤、増量用オイル、充填材および粘着付与剤などを、本出願者らが開示する実質的な不活性さも他の向上も上記添加剤が妨害しない度合で含有させてもよい。

通常方法のいずれかを用いて本発明の組成物のコンパンド化を行うことができ、このような方法には、個々の成分をドライブレンドした後に押出し機を用いて熔融混合して直接仕上げ品を製造するか或は個別の押出し機またはミキサー、例えばハーク装置またはバンバリーミキサーなどで予め熔融混合した後にそれを行う方法などが含まれる。

熱可塑性組成物で用いるに適切で本技術分野でよく知られている方法いずれかを用いて本発明の新規な組成物を製品、例えば繊維、フィルム、コーティングおよび成形物に加工することができる。この新規な組成物は製造品を成形操作で製造するに特に適切である。この新規な組成物から有用な製造品または部品を製造する時に用いるに適切な成形操作には、種々の射出成形方法(例えば1988年10月中旬に発行されたModern Plastics Encyclopedia/89、第65巻、11号の264-268頁の「Introduction to Injection Molding」および270-271頁の「Injection Molding Thermoplastics」に記述されている方法)、ブロー成形方法(例えば1988年10月中旬に発行されたModern Plastics Encyclopedia/89、第65巻、11号の217-218頁の「Extrusion-Blow Molding」に記述されている方法)、およびプロファイル押出し加工などが含まれる。

製造品のいくつかには、スポーツ用品、例えばウェットスーツおよびゴルフグリップなど、食品または他の家庭用品などの容器、履物のかかと、甲皮および底など、自動車用品、例えばファシア、トリムおよびサイドモー

ルディングなど、医学用品、例えばグローブ、管材、IVバッグおよび人工リムなど、産業用品、例えばガasketトおよび工具グリップなど、パーソナルケア品、例えばおむつ用弾性フィルムおよび繊維など、織物、例えば不織生地など、電子用品、例えばキーパッドおよびケーブルジャケットなど、および建設用品、例えば屋根葺き材料および伸縮管継ぎ手材料などが含まれる。

また、この新規な組成物は配合材料または添加剤としても有用であり、例えば亀裂修復および屋根葺き用アスファルトの改質、ポリマー加工、衝撃および表面改質、シーラントおよび接着剤の配合、オイルゲル粘度の改質およびゴム増量剤/結合剤配合などで用いられる。

また、本発明の新規な組成物を更に他の天然もしくは合成樹脂と組み合わせて他の特性を改良することも可能である。適切な天然もしくは合成樹脂には、これらに限定するものでないが、ゴム、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン-酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エチレン-カルボン酸コポリマー類、エチレンアクリレートコポリマー類、ポリブチレン(PB)、ナイロン類、ポリカーボネート類、ポリエステル類、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンインターポリマー類、例えばエチレン-プロピレンゴム、EPDM、塩素化ポリエチレン、熱可塑性加硫ゴム、ポリウレタン類に加えてグラフト改質オレフィンポリマー類、およびそれらの組み合わせなどが含まれる。

以下に示す実施例を用いて本発明を更に説明するが、本発明をそれに限定するものでない。

実施例

いろいろな評価で異なる数種のブロックコポリマー類と熱弾性ポリマー類を試験してそれらの個々の特性および組み合わせた時の特性を測定した。特性試験および測定に、動的機械および動的流動学技術で測定した時の弾性および流動性、ショアA硬度、並びにハークトルク技術で測定した時の加工性および加工安定性を含める。試験した種々のブロックコポリマー類および熱弾性ポリマー類の説明を以下に示す。

ポリマー	説 明	供給者
VECTOR8508	メルトフロー率が12でスチレンを28重量パーセント含有するスチレン-ブタジエン-スチレンのブロックコポリマー	Dexco Polymers.
VECTOR 4211	メルトフロー率が13でスチレンを30重量パーセント含有するスチレン-イソプレン-スチレンのブロックコポリマー	Dexco Polymers
KRATON G1650	メルトフロー率が0.1以下でスチレンを29重量パーセント含有するスチレン-エチレン-ブテン-スチレンのブロックコポリマー	Shell Chemical Company
ENGAGE EG8100	米国特許第5,272,236号および5,278,236号に開示されている方法に従って拘束幾何触媒系を用いて調製した密度が0.87g/ccでメルトインデックス(I ₂)が1g/10分の実質的に線状である熱弾性エチレン/1-オクテンコポリマー	The Dow Chemical Company
ENGAGE EG8200	米国特許第5,272,236号および5,278,236号に開示されている方法に従って拘束幾何触媒系を用いて調製した密度が0.87g/ccでメルトインデックス(I ₂)が5g/10分の実質的に線状である熱弾性エチレン/1-オクテンコポリマー	The Dow Chemical Company
TAFMER P0480	バナジウム触媒系を用いて調製されたと考えられる密度が0.87g/ccでメルトインデックス(I ₂)が1.0g/10分の均一分枝線状である熱弾性エチレン/プロピレンコポリマー	Mitsui Chemical Company
EXACT 3027	シングルサイト触媒系を用いて調製されたと考えられる密度が0.902g/ccでメルトインデックス(I ₂)が3.2g/10分の均一分枝線状である熱弾性エチレン/ブテンコポリマー	Exxon Chemical Company
ATTANE 4203	通常のチーグラ触媒系を用いて調製した密度が0.905g/ccでメルトインデックス(I ₂)が0.8g/10分の不均一分枝線状である熱弾性エチレン/1-オクテンインターポリマー	The Dow Chemical Company
EVA	密度が0.951g/ccでメルトインデックス(I ₂)が3g/10分で酢酸ビニルを18重量パーセント含有する熱弾性エチレン/酢酸ビニル(EVA)コポリマー	—

実施例 1

米国特許第5,278,272号に示されている方法に従って調製した密度が0.87g/ccでメルトインデックス(I₂)が1g/10分(E-1-O)のエチレン/1-オクテンコポリマー(Engage EG8100)とKraton G1650(S-EB-S

トリブロック)コポリマーを25/75、50/50、75/25の重量比で用いて、数種の熱可塑性エラストマーブレンド組成物をBuss ko-kneader MDK 46(生産量15kg/時、バレル温度220℃、スクリュウ温度150℃、ダイス温度210℃)で調製した。ブレンドした押出し物のストランド

を集め、切断し、65℃で6時間乾燥させた後、アイソッド試験バー（60x12.5x3.2mm）に圧縮成形した。ASTM D-4065に概略が示されている如き機械的な動的分光技術を用いて、このブレンド物の各々と同様に混ぜものなし成分に関しても貯蔵モジュラスを-30℃および30℃で測定した。Rheometricsモデル800装置を用い、-130℃から+50℃に至る加熱傾斜を2℃/分にし、0.1パーセ

ントの振れ歪みおよび10ラド/秒の固定強制振動を用いて、固体振れ長方形試験形態（solid state torsion rectangular test geometry）で測定を行った。使用したサンプルは、圧縮成形した2.8mmx12.7mmx60mmの長方形試験バーであった。試験中サンプルを保持するクランプ間の距離であるゲージ長を46mmにした。その結果を表1に示す：

表 1

実施例／ 比較実験	ENGAGE EG8100/ KRATON G1650 重量%	モジュラス		比率 -30℃のモジュラス 30℃のモジュラス
		-30℃ MpaX10 ⁸ ダイン/cm ²	30℃ MpaX10 ⁸ ダイン/cm ²	
1	75/25	17.2	2.97	5.99
2*	100/0	25.6	3.06	8.36
3	50/50	10.5	2.35	4.46
4*	25/75	6.14	1.86	3.30
5*	0/100	3.15	1.26	2.50

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

上記組成物が-30℃で示す貯蔵モジュラスおよび2つの温度の貯蔵モジュラス比は2成分の重量貢献度を基にして予測されるほどには急速に上昇しないことが上記データから分かる。この組成物は予測よりもエラストマー的である。モジュラスの比率が低いことは、選択した温度範囲に渡ってポリマー組成物が示す堅さがより一定していることを示しており、これは、製品の形状および性能を幅広い温度範囲に渡って維持するにとって重要である。

実施例1と同じ手順に従って組成物をいくつか調製してその透明性および特定の物性を測定した。定性的尺度を基準にして不透明なブレンド物が番号0であると設定しそしてS-EB-Sコポリマーが番号5であると設定

して目で検査することで透明性を測定した。DIN 53505（ISO 868）に従ってショアD硬度を測定した。ASTM 683-84に従い、大きさが12.7x3.2x170mmの4型ドッグボーン試験片で引張り特性を測定した。この試験片は190℃で圧縮成形した試験片であった。試験速度を50mm/分にした。2パーセント歪みにおける応力歪み曲線のタンジェントとして正割係数を定義する。この応力/歪み曲線のタンジェントが0.301である地点における応力として降伏応力を定義する。引張り応力-歪み曲線における破壊時もしくは破壊前の最大応力としてピーク応力を定義する。伸びパーセントは、破壊時に得られる最大伸びである。その結果を表2に示す。

表 2

実施例／ 比較実験	透明性	ショアD	降伏 応力 (MPa)	ピーク 応力 (MPa)	正割 係数 (MPa)	伸び %
1	4	10	0.6	3.3	4.3	>600
2*	5	8	0.3	2.9	3.6	>600
3	4	10	0.7	2.8	5.8	>600
4*	4	11	1.0	4.6	7.9	>600
5*	3	12	1.2	5.8	9.7	>600

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

表2のデータは、実質的に線状であるインターポリマーの量が50パーセントまたはそれ以下であるとかかなり低いショア硬度が維持される一方でピーク応力がかなり一定していることを示している。この組成物は全部実質的に線状であるインターポリマー自身よりも透明であった。特に、実質的に線状であるインターポリマーを50重量パーセント以下の量で含有する組成物が示すピーク応力値および降伏応力値は低く、これは弾性材料で望まれていることである。

別の評価において、種々の熱弾性ポリマーとスチレンブロックコポリマーのブレンド物をハークミキサーで調製した。VECTOR 8508およびVECTOR 4211を用いて熱弾性ポリマーのブレンド物を調製する場合、この調製を60rpmにおいて170℃で7分間行った。この樹脂をハークミキサーに導入する前にドライブレンドした。このハークの混合ボールにまた抗酸化剤 (Irganox B900) を2000ppmのレベルで添加した。KRATON G1650を用いて熱弾性ポリマーのブレンド物を調製する場合、この調製を60rpmにおいて220℃で7分間行った。溶融プレス加工により、部分的に融解したKRATON G1650の圧縮成形薄プラークを200℃で調製した。このプラーク片を、混合用ボールに既に入れておいた熱弾性ポリマー溶融物に加えた。

ハークのトルクをかけたブレンド組成物を用いるか、或は対照としてブロックコポリマーを溶融プレス加工したペレット (即ちハークのトルクをかけていない) を用いて、動的流動試験用のサンプルを円盤の形態で調製した。このサンプルの調製を190℃で行った後、空気冷却して周囲の室温である23℃にした。

ハークでブレンドしたブレンド物を用いるか、或は対照としてブロックコポリマーを溶融プレス加工したペレット (即ちハークのトルクをかけていない) を用いて、

機械的な動的試験用サンプルを薄フィルム (即ち、厚さが15-20ミル (3.8-5.1mm)) の形態で調製した。このサンプルの調製を190℃で行った後、15℃/分で冷却して周囲の室温である23℃にした。

Rheometrics RMS-800レオメーターを用いてサンプルの動的流動特性を試験した。サンプル/装置の温度を窒素雰囲気中190℃に維持しながら振動数を0.1ラジアン/秒から100ラジアン/秒で変化させた。また、動的流動測定では15パーセントの歪みを用いた。樹脂またはブレンド組成物の粘度が高い数ケースでは、歪みを5パーセントに維持した。動的せん断流動学を用いて測定した振動数に対するコンプレックス粘度のデータは、Cox-Mertztz法則に従い、せん断速度に対するせん断粘度のデータにほぼ相当し、このようにして、樹脂および生じるブレンド組成物の流動特性に関して有用な情報を得ることができる。

Rheometrics SolidsアナライザーRMS-IIを用いてサンプルの機械的な動的特性を数値化した。-120℃からサンプルが実質的に溶融するか或は変形する最大可能温度に至る温度範囲に渡って、窒素雰囲気中、5℃の増分でサンプルの機械的な動的特性を測定した。この実験を10ラジアン/秒の振動数および 7.0×10^{-4} パーセントの初期歪みで実施した。サンプルの寸法を測定して計算で用いた。試験中サンプルを保持するクランプ間の距離であるゲージ長を22mmにした。

ENGAGE EG8200とVECTOR 8508を用いていくつかの熱可塑性ブレンド組成物をハークの混合ボール内で調製した。このブレンド物にVECTOR 8508とENGAGE EG8200を25/75、50/50および75/25の重量パーセント比で入れ、全体の混合時間を6から7分にして170℃で調製した後、ハークの混合ボールから集めた。この上に記述した手順でサンプルの圧縮成形を行って、機械的な動的測定

を行った。

機械的な動的結果を図1に示す。−26℃および24℃における貯蔵モジュラスデータ、24℃に対する−26℃の比

率、および混ぜものなしVECTOR 8508を基準にした貯蔵モジュラス上昇率を表3に示す。

表3

スチレン/ブタジエン/スチレンのブレンド物が示す弾性

実施例 ／比較 実験	組 成	−26℃の貯蔵 モジュラス(E′)、 ダイン/cm ²	24℃の貯蔵 モジュラス(E′)、 ダイン/cm ²	−26℃/24℃ の貯蔵モジ ュラス比	−26℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜものなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)	24℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜものなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)
6	VECTOR 8508 が75%で ENGAGE EG8200が25%	6.21×10^8	3.58×10^8	1.73	1.64	1.26
7*	VECTOR 8508 が100%	3.79×10^8	2.83×10^8	1.34	—	—
8	VECTOR 8508 が50%で ENGAGE EG8200が50%	3.5×10^8	1.19×10^8	2.94	0.92	0.42
9*	VECTOR 8508 が25%で ENGAGE EG8200が75%	4.92×10^8	1.02×10^8	4.82	1.30	0.36
10	ENGAGE EG8200が100%	5.77×10^8	8.92×10^7	6.46	1.52	0.32

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

図1の機械的な動的データは、驚くべきことに、VECTOR 8508にENGAGE EG8200を添加してもその添加量が25および50重量パーセントであると該VECTOR 8508ブロックコポリマーが示す高温実用性が実質的に変化しなかったことを示している。即ち、混ぜものなしブロックコポリマー（実施例2）もENGAGE EG8200を50重量パーセント以下の量で含有させたブレンド組成物（実施例1および3）も、少なくとも50℃に及ぶ温度で貯蔵モジュラスが安定していることで示されるように、良好な一体性を維持した。

図2（これは、成分材料の重量平均貢献度を基にして予測した組成物の機械的な動的応答を示す）および表1は、24℃における貯蔵モジュラスに対する−26℃におけ

る貯蔵モジュラスの比は2成分の重量平均貢献度を基にして予測したほどには急速に上昇しないことを示している。実際、このようなブレンド組成物は、驚くべきことに、特にENGAGE EG8200の濃度が25重量パーセントの場合、予測より高い弾性を示した。

また、表3は、ENGAGE EG8200を25重量パーセントブレンドした組成物（本発明の実施例6）が−26℃および24℃で示す測定貯蔵モジュラスはそれと同じ温度で混ぜものなしブロックコポリマーVECTOR 8508が示すそれに比較して有意に変化しなかったことも示している。本発明の実施例6および8が−26℃および24℃で示す貯蔵モジュラスは、混ぜものなしVECTOR 8508が−26℃および24℃で示す貯蔵モジュラスより0.42から1.64倍高いのみであ

った。このような貯蔵モジュラスの差は有意でないと見なされ、このことは、VECTOR 8508の増量剤として用いるにENGAGE EG8200が有効であることを例示している。

24℃に対する-26℃の貯蔵モジュラス比が低い（即ち4以下）ことに加えてそれと同じ温度範囲に渡って貯蔵モジュラスが低くて安定している（即ち 3.5×10^9 ダイン/cm²以下）ことは、この組成物が少なくとも-26℃から24℃の範囲で示す弾性が良好であることを示している。

このような属性は、選択した温度範囲に渡って製品の形状、一体性および性能を維持する必要がある製品にとって重要である。

図3は、機械的な動的貯蔵モジュラス結果と同様に、ENGAGE EG8200を添加してもその添加量が50重量パーセント以下であるとVECTOR 8508の動的流動特性が実質的に変化しなかったことを示している、即ちこのような応答はブロックコポリマーが有する特性であってエチレンインターポリマーが有する特性でないことを示している。また、図3は、特にENGAGE EG8200を25重量パーセントの量でブロックコポリマーに混合した場合、混ぜも

のなしブロックコポリマーと比較した時の動的粘度はせん断速度が低いと本質的に全く変化せずそしてせん断速度が高い時には粘度がほんの僅か低くなることも示している。

VECTOR 8508の高温実用性に加えて動的機械特性も流動特性も実質的に変化しないと言ったこのような結果は、ブロックコポリマー類とのブレンド組み合わせでENGAGE EG8200が実質的に不活性な増量剤として機能することを示している。

この上の発明実施例6および8および比較実験7、9および10で記述したのと同じ様式で、VECTOR 4211とENGAGE EG8200を25/75、50/50および75/25の重量比で含めたブレンド物を調製した。この上に記述した手順を用いてサンプルを調製して動的機械および流動学的測定を行った。その結果を図4、5および6に示す。-26℃および24℃における貯蔵モジュラスデータおよび温度対温度の貯蔵モジュラス比に加えて混ぜものなしブロックコポリマー対ブレンド組成物の貯蔵モジュラス比を全部表4に示す。

表4

スチレン/イソプレン/スチレンのブレンド物が示す弾性

実施例 ／比較 実験	組 成	-26℃の貯蔵 モジュラス(E')、 ダイン/cm ²	24℃の貯蔵 モジュラス(E')、 ダイン/cm ²	-26℃/24℃ の貯蔵モジ ュラス比	-26℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜもなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)	24℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜもなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)
11	VECTOR 4211 が75%で ENGAGE EG8200が25%	2.26×10^8	8.99×10^7	2.51	2.13	1.95
12*	VECTOR 4211 が100%	1.06×10^8	4.60×10^7	2.30	-	-
13	VECTOR 4211 が50%で ENGAGE EG8200が50%	2.96×10^8	8.55×10^7	3.46	2.79	1.86
14*	VECTOR 4211 が25%で ENGAGE EG8200が75%	4.71×10^8	9.51×10^7	4.95	4.44	2.07
15	ENGAGE EG8200が100%	5.77×10^8	8.92×10^7	6.46	5.44	1.94

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

図4は、驚くべきことに、VECTOR 4211にENGAGE EG8200を添加してもその添加量が25パーセントおよび50パーセントであると該ブロックコポリマーが示す高温実用性が実質的に変化しなかったことを示している。表4および図5は、上記サンプルの場合の24℃における貯蔵モジュラスに対する-26℃における貯蔵モジュラスの比は2成分の重量平均貢献度を基にして予測したほどには実質的に上昇しないことを示している。この上の発明実施例6および8と同様に、ENGAGE EG8200を50重量パーセント以下の量で含有させたENGAGE EG8200/VECTOR 4211ブレンド物（発明実施例6および8）は、驚くべきことに、予測より高い弾性を示した。

また、発明実施例11および13が示す貯蔵モジュラス比（24℃に対する-26℃）は4以下でありそしてそれらが-26℃および24℃で示す貯蔵モジュラスと混ぜもなしVECTOR 4211が示すそれとは実質的に異ならなかった（1.

86から2.79倍高い範囲であった）。図6は、機械的な動的貯蔵モジュラス結果と同様に、ENGAGE EG8200を50重量パーセント以下の量で添加しても（特にENGAGE EG8200を25重量パーセントの量でブロックコポリマーに混合した場合）VECTOR 4211の動的流動特性が実質的に変化しなかったことを示している。このような弾性および流動学的結果は、VECTOR 4211（スチレン/イソプレン/スチレンのブロックコポリマー）とのブレンド組み合わせでENGAGE EG8200が実質的に不活性な増量剤として本質的に機能することを示している。

この上の発明実施例6および8および比較実験7、9および10で示したのと同じサンプル調製および試験手順を用いた更に別の評価において、KRATON G-1650とENGAGE EG8200を含有させたブレンド組成物でも同様な結果を得た。図7および8に加えて表5は、このブレンド組成物にENGAGE EG8200を50重量パーセント以下の量で

含有させた場合、このようなブレンド物が示す動的特性は混ぜもなしKRATON G-1650に比較して実質的に変化

しなかったことを示している。

表5

スチレン/エチレン-ブテン/スチレンのブレンド物が示す弾性

実施例 ／比較 実験	組 成	-26℃の貯蔵 モジュラス(E')、 ダイン/cm ²	24℃の貯蔵 モジュラス(E')、 ダイン/cm ²	-26℃/24℃ の貯蔵モジ ュラス比	-26℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜもなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)	24℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜもなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)
16	KRATON G1650 が75%で ENGAGE EG8200が25%	9.13×10^8	2.71×10^8	3.37	0.44	0.25
17*	KRATON G1650 が100%	2.08×10^9	1.06×10^9	1.96	-	-
18	KRATON G1650 が50%で ENGAGE EG8200が50%	5.89×10^8	1.31×10^8	4.50	0.28	0.12
19*	KRATON G1650 が25%で ENGAGE EG8200が75%	6.34×10^8	1.27×10^8	4.99	0.30	0.12
20*	ENGAGE EG8200が100%	5.77×10^8	8.92×10^7	6.46	0.28	0.08

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

別の評価において、VECTOR 4211ブロックコポリマーに異なる数種の熱弾性ポリマーを25重量パーセント入れて用いることで、この上に示したハークのトルクをかけたサンプル調製および機械的な動的試験手順を実施した。熱弾性ポリマーにENGAGE EG8200、ATTANE 4203、TAFMER P0480、EXACT 3027、および酢酸ビニルが18重量パーセントのEVAコポリマーを含めた。表4に、このブレンド組成物の説明およびそれらが示す個々の貯蔵モジュラスデータを示す。図9に、上記ブレンド組成物の温度に対する貯蔵モジュラスデータを示す。図9および

表4は、この評価において、EVAコポリマーを除く全ての熱弾性ポリマー類がVECTOR 4211の実質的に不活性な増量剤として機能することを示している。EVAをブレンドした組成物（比較実験24）が示す貯蔵モジュラス比（24℃に対する-26℃）は低くてこの評価に入れた他の熱弾性ブレンド組成物と同様であったが、このEVAブレンド組成物が-26℃および24℃で示す貯蔵モジュラスは、相当する混ぜもなしブロックコポリマー（比較実験12）が示すそれよりも数倍高かった（即ち4.3倍および5.92倍高かった）。

表6

種々の熱弾性ポリマーを25重量パーセントブレンドした組成物の説明

実施例 ／比較 実験	組 成	-26℃の貯蔵 モジュラス(E')、 ダイン/cm ²	24℃の貯蔵 モジュラス(E')、 ダイン/cm ²	-26℃/24℃ の貯蔵モジ ュラス比	-26℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜもなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)	24℃の貯蔵 モジュラス比 (混ぜもなしコ ポリマーに対 するブレンド 物)
11	VECTOR 4211 が75%で ENGAGE EG8200が25%	2.26×10^8	8.99×10^7	2.51	2.13	1.95
12*	VECTOR 4211 が100%	1.06×10^8	4.60×10^7	2.30	-	-
22*	VECTOR 4211 が75%で ATTANE 4203 が25%	2.02×10^8	8.59×10^7	2.35	1.91	1.87
23*	VECTOR 4211 が75%で TAFMER P0480が25%	1.87×10^8	8.12×10^7	2.30	1.76	1.77
24*	VECTOR 4211 が75%で EVA(18% VA) が25%	6.27×10^8	1.98×10^8	3.17	5.92	4.30
25	VECTOR 4211 が75%で EXACT 3027 が25%	2.20×10^8	9.33×10^7	2.36	2.07	2.03

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

以下の表7は、ATTANE 4203を25重量パーセントの添加レベルで加えてもブロックポリマーの貯蔵モジュラス／弾性は明らかに実質的に変化しなかったがVECTOR 8508ブロックポリマーの硬度が実質的に変化したことを示しており、このように、これもEVAコポリマーと同様に本発明の範囲内の実質的に不活性な熱弾性増量剤ではない。ショアA硬度が±3単位以上高くなる変化(AS TM-D2240で測定して)は実質的に変化したと見なされる。このようにATTANE 4203が不活性な増量剤として働

く能力を持たないことは、そのポリマー密度がより高いこと(即ち0.905g/cc)と組成物均一性が一般に不足していることによるものであると考えられる。同様に、少なくとも、不飽和ゴムモノマーセグメントを有するブロックコポリマーを含有させた組成物の場合、本発明で用いるエチレンインターポリマーの密度を低くしていけると、本出願者が見出した実質的な不活性さをまだ維持させながら、それに比例させてエチレンインターポリマーの量を高くして行くことが可能になる。発明実施例8

および13を参照のこと。

表 7

ブロックコポリマーの硬度に対して熱弾性ポリマーが示す影響

実施例／比較実験	組成	ショア A 硬度
6	VECTOR 8508が75%で ENGAGE EG8200が25%	73
7*	VECTOR 8508が100%	74
25*	VECTOR 8508が75%で TAFMER P0480が25%	73
26*	VECTOR 8508が75%で ATTANE 4203が25%	78

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

更に別の評価において、KRATON G1650が熱加工に対して示す応答をハークトルクミキサーで測定した。図10および11に示すように、ハークトルク評価結果は、ENGAGE EG8200が融合促進剤として機能してKRATON G1650の加工性を実質的に改良することを示していた。図10に、混ぜものなしKRATON G1650が240℃で示すハークトルクを示す。230℃にした場合、混ぜものなしブロックコポリマーKRATON G1650（比較実験12）はハークトルクミキサー内で溶解しなかった。240℃にした場合、KRATON G1650を溶解および融合させて加工可能か溶解サンプルを生じさせるに要する誘導遅延時間は3分間であった。図10は、エネルギー要求が高いことに加えて更に加工に欠点があることを示している。図10は、遅延時間が存在する結果として、試験期間全体に渡ってトルクが有意に低下することで明らかになるように、混ぜものなしブロックコポリマーは熱切断をより受け易い（より不安定）であることを示している。

しかしながら、図11は、ENGAGE EG8200を25重量パーセント添加すると（発明実施例16のブレンド組成物では）加工温度をより低くしても（即ち220℃以下にしても）1分の加工で溶解および融合が起こることを示している。また、図11は、長期の試験期間に渡ってトルクが適度に上昇することで示されるように、その生じさせたブレンド組成物の方が熱的に安定であることも示している。KRATON G1650にTAFMER P0480を50重量パーセント含有させたブレンド組成物（比較実験27）の場合の図12は、TAFMER P0480を用いると長期の誘導期間が存在しないことで加工性が助長されることに関連して融合および加工増強に関しては同様な結果が得られることを示しているが、しかしながら、トルク値が相対的に低いこと

20 は融合が実際には起こらなかったことを示唆している。

更に別の評価において、この上でブレンド組成物のサンプル製造手順で記述したのと同様に、ハークトルクミキサーにかけた場合とかけなかった場合でVECTOR 4211が示す機械的な動的特性を繰り返し測定した。表6に、この評価で用いたサンプルの説明を示し、そして図13に貯蔵モジュラス弾性データを示す。図13にプロットしたように比較実験12を一方では28と比較しそして比較実験29-31と比較することにより、VECTOR 4211はハークトルク暴露に非常に敏感であることが分かる。更に、図13にプロットした如き比較実験29-31と、図9にプロットした如き発明実施例11および比較実験20、22および23とを比較することにより、いろいろな熱弾性ポリマー類（即ちATTANE 4203、TAFMER P0480、EXACT 3027およびENGAGE EG8200が25重量パーセントの充填率で）がKRATON G1650ブロックコポリマーのハーク熱せん断または加工安定性を有意に改良したことが分かる。即ち、ハークミキサーで処理した混ぜものなしブロックコポリマー（比較実験29-31）は-26℃から24℃の温度範囲全体に渡って高い貯蔵モジュラスを示すが、上記ポリマー類を添加するとそれと同じ温度範囲全体に渡って貯蔵モジュラスが低くなり、このように改良されることで、その貯蔵モジュラスは、ハークにかけなかった混ぜものなしブロックコポリマー（比較実験12および28）のそれに近付く。しかしながら、図9にプロットした如きEVAブレンド組成物（VECTOR 4211に25および50重量パーセントブレンドした）を図12にプロットした如きハークにかけた混ぜものなしブロックコポリマー（比較実験29-31）と比較することにより、EVAは熱安定性に関して同様な改良をもたらさなかったことが分かる。

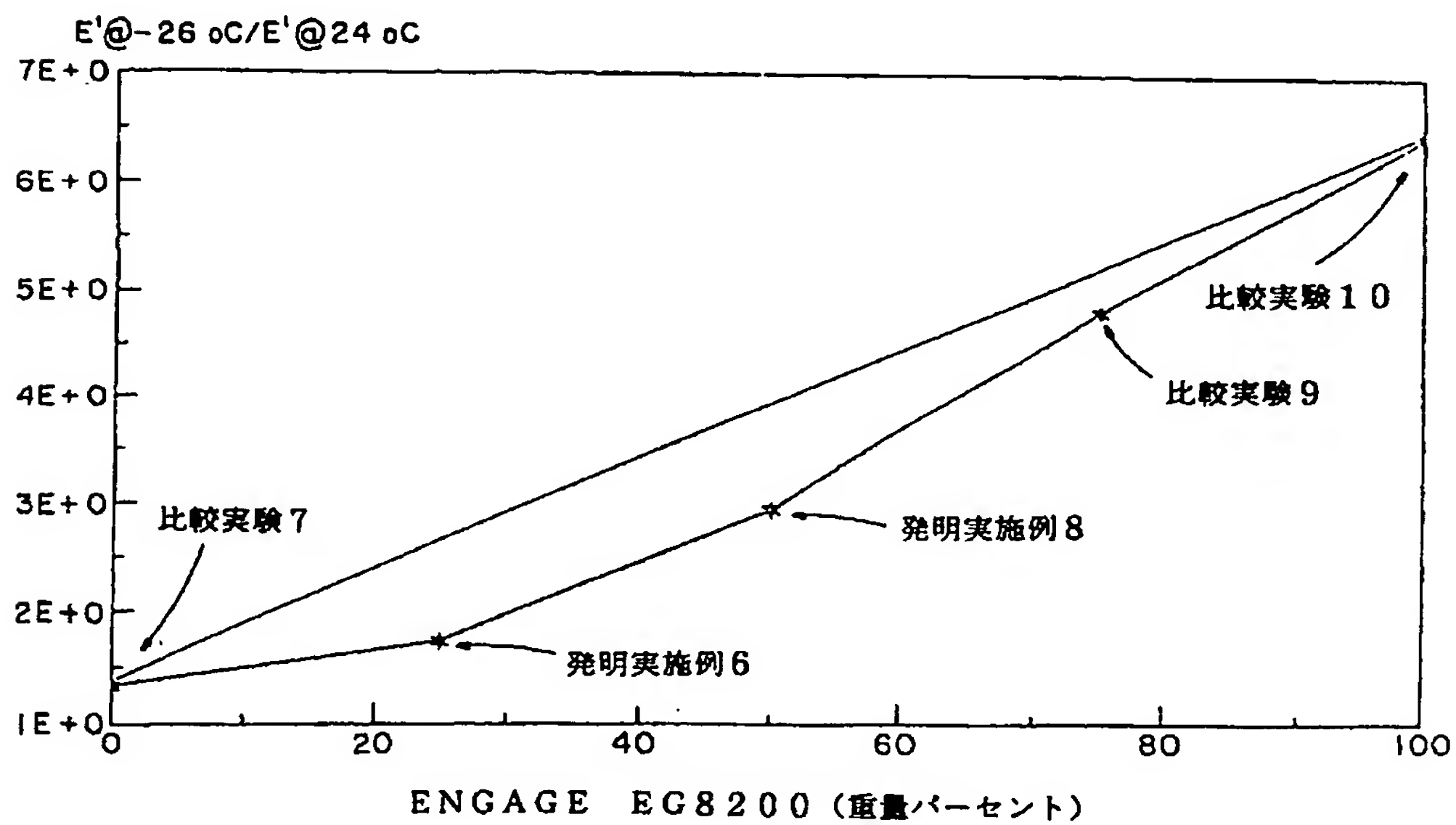
表 8

VECTOR 4211のハーク暴露

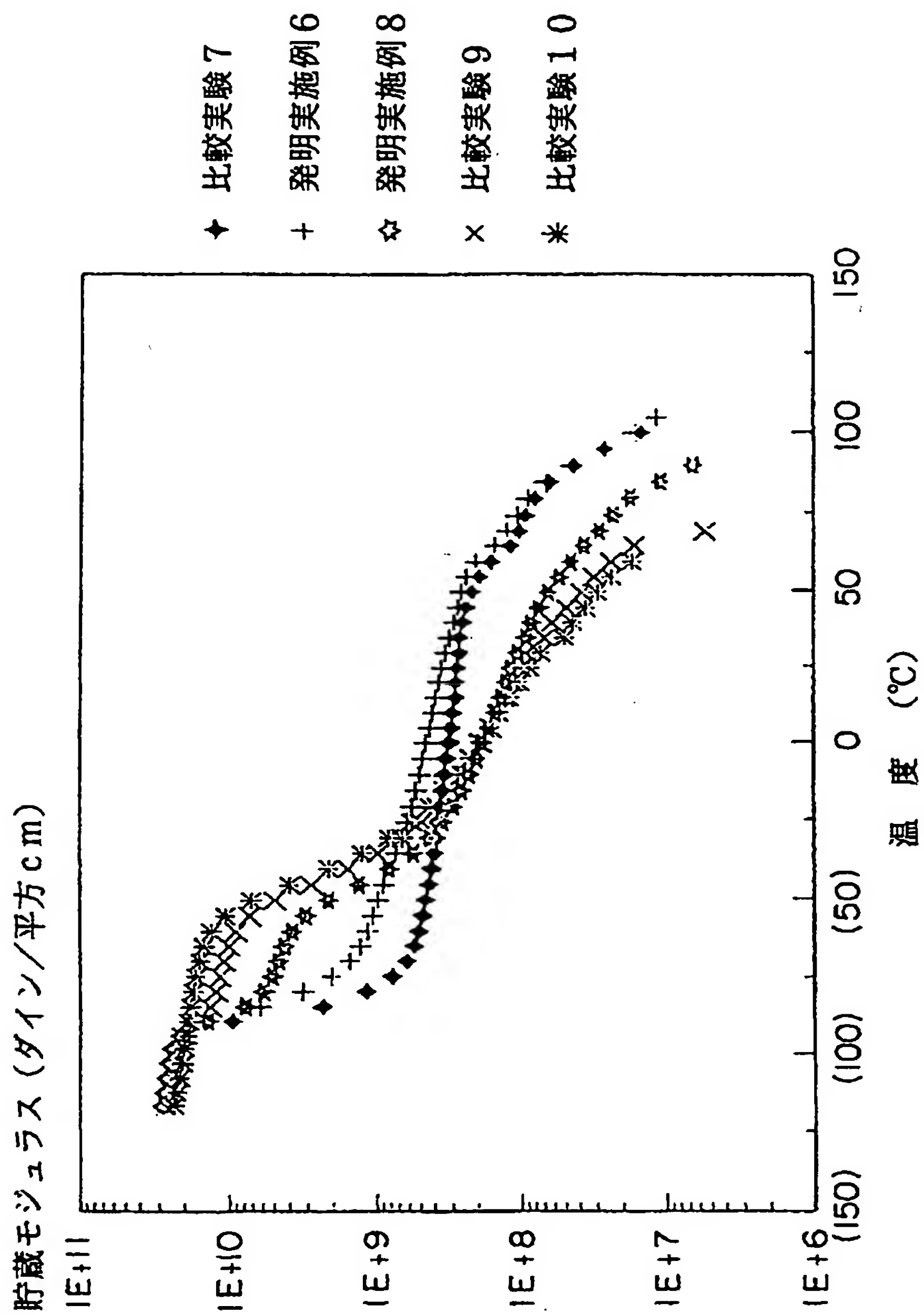
比較実験		ハークに60rpmで 7分間かけた
12*	VECTOR 4211が100%	いいえ
28*	VECTOR 4211が100%	いいえ
29*	VECTOR 4211が100%	はい
30*	VECTOR 4211が100%	はい
31*	VECTOR 4211が100%	はい

* 単に比較実施例であり本発明の実施例でない。

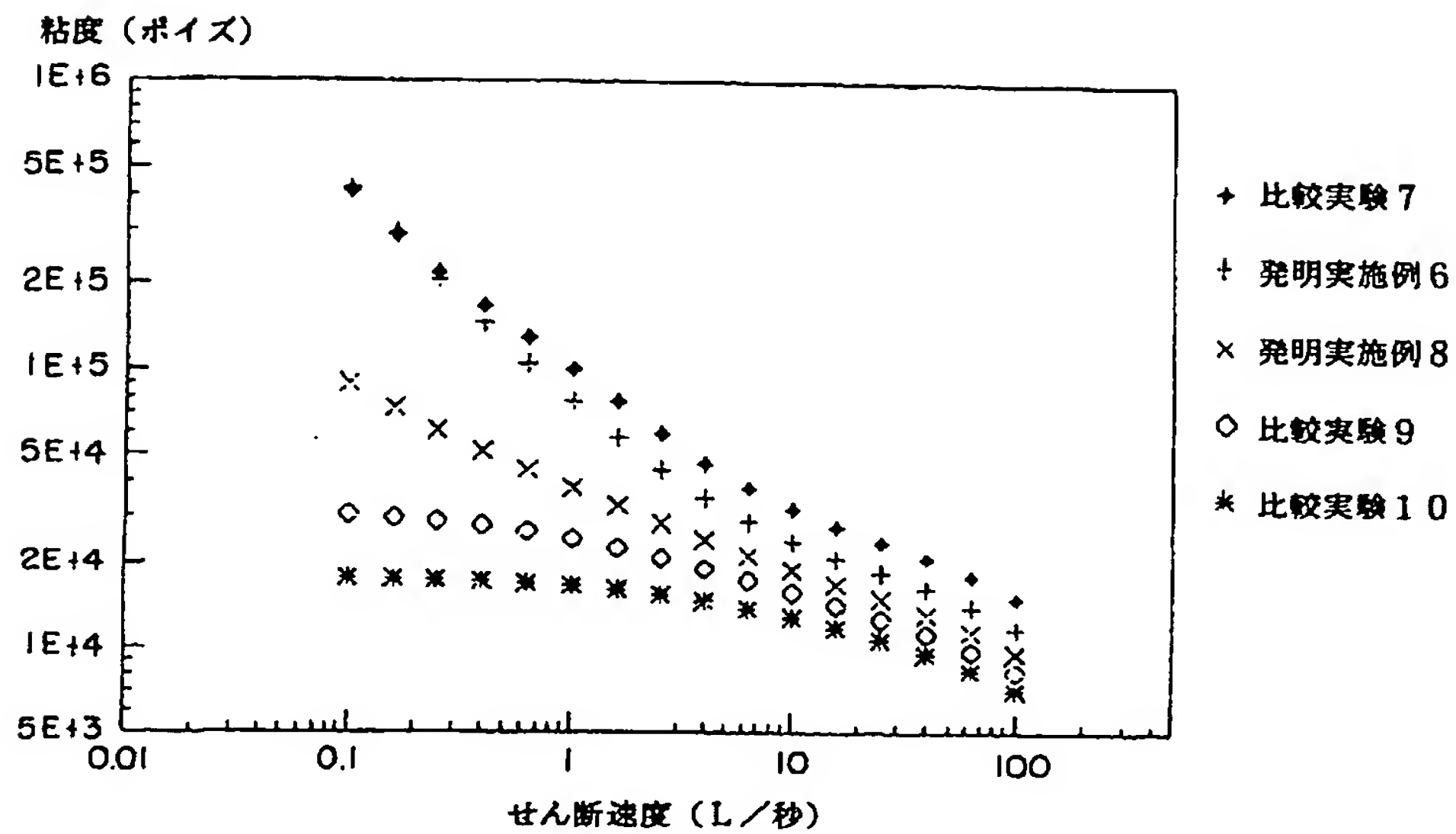
【第2図】



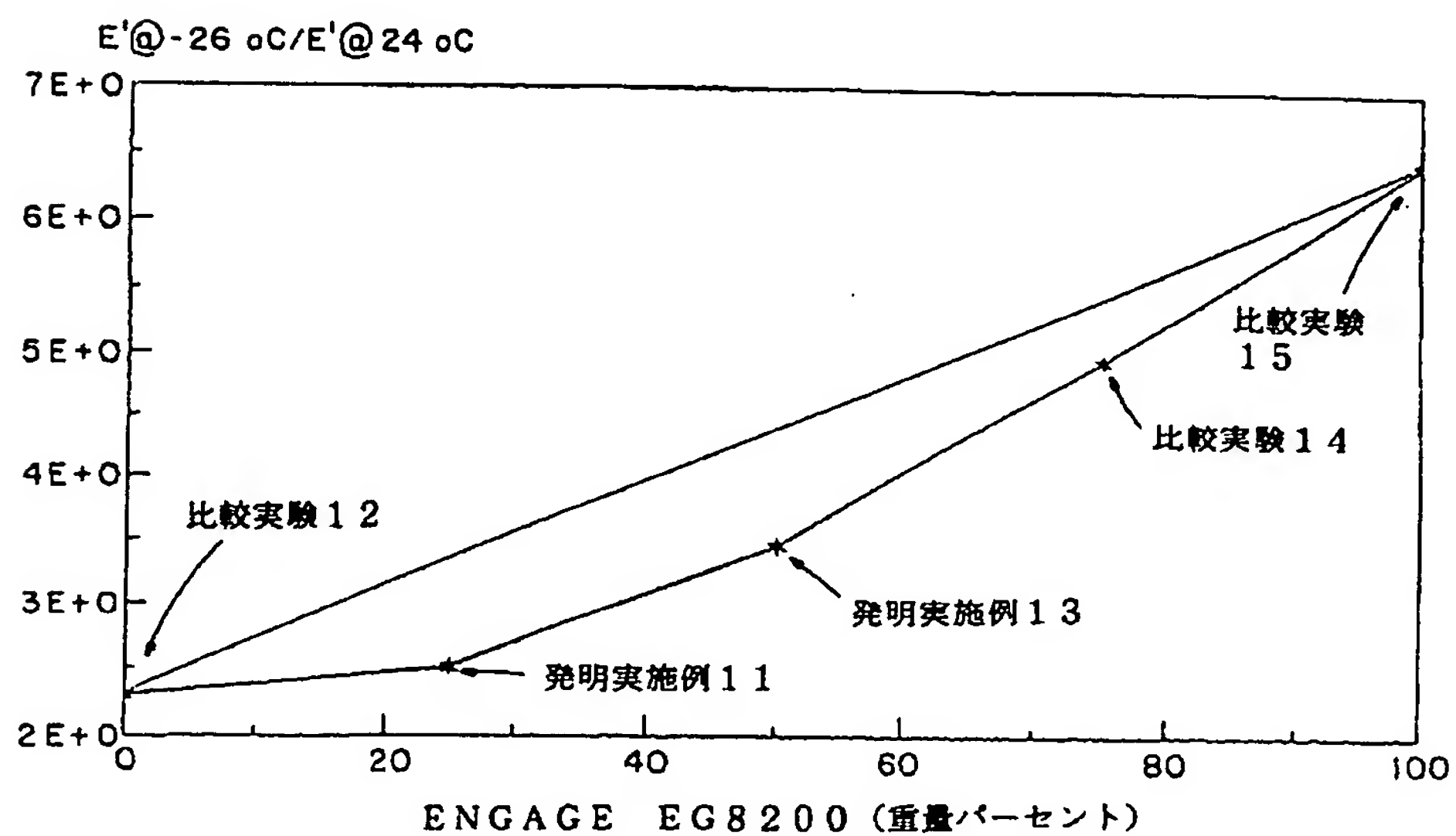
【第1図】



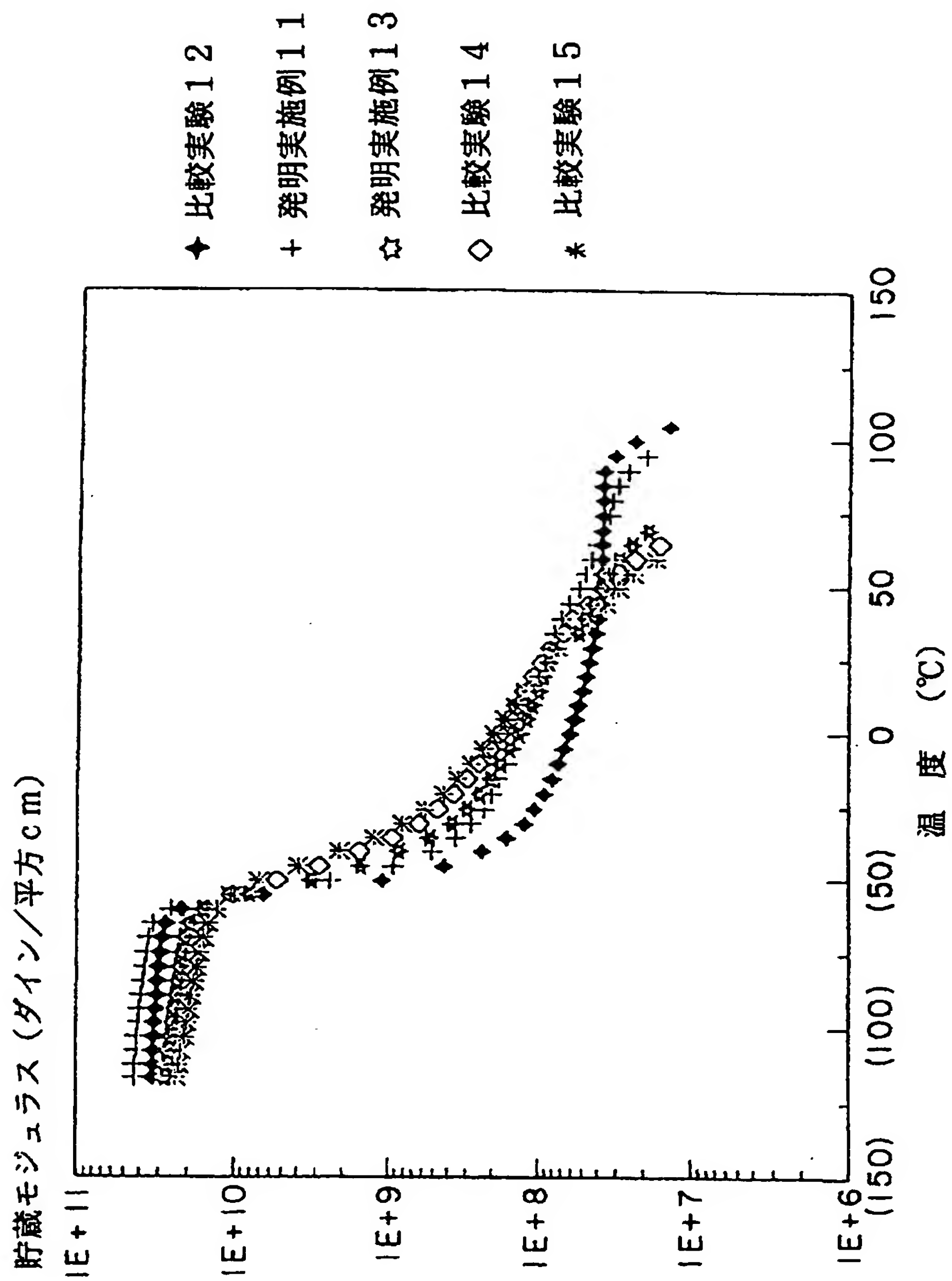
【第3図】



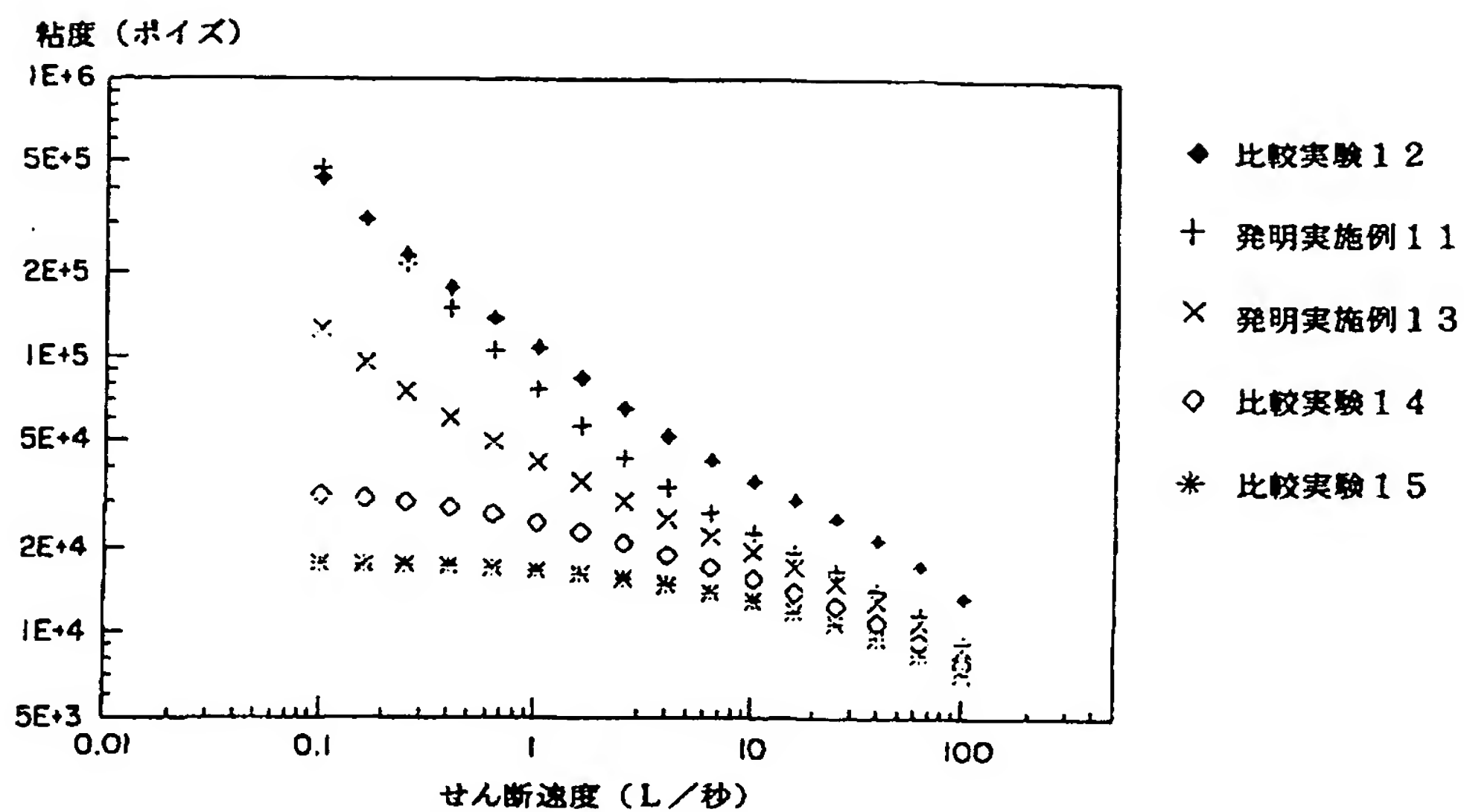
【第5図】



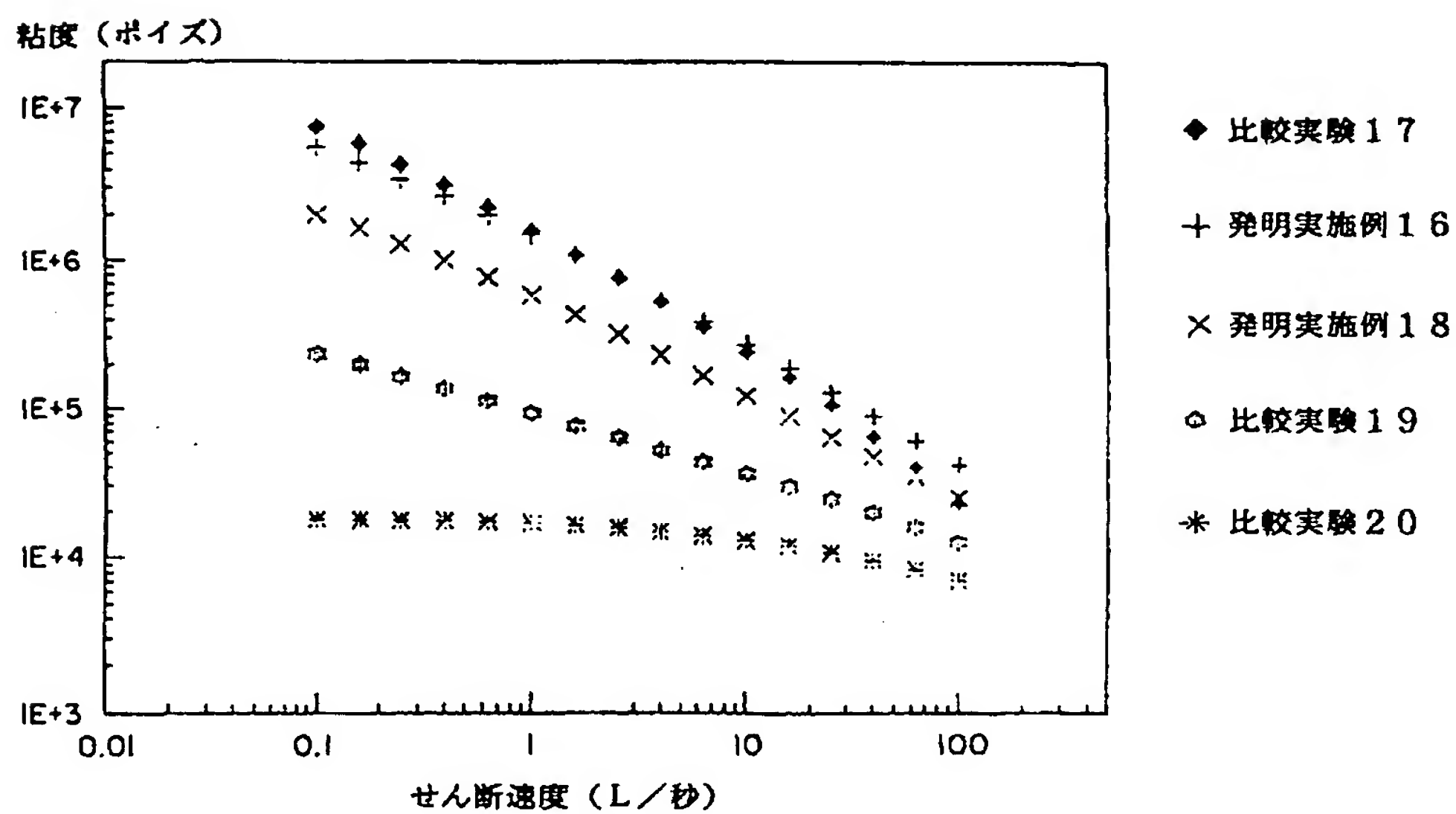
【第4図】



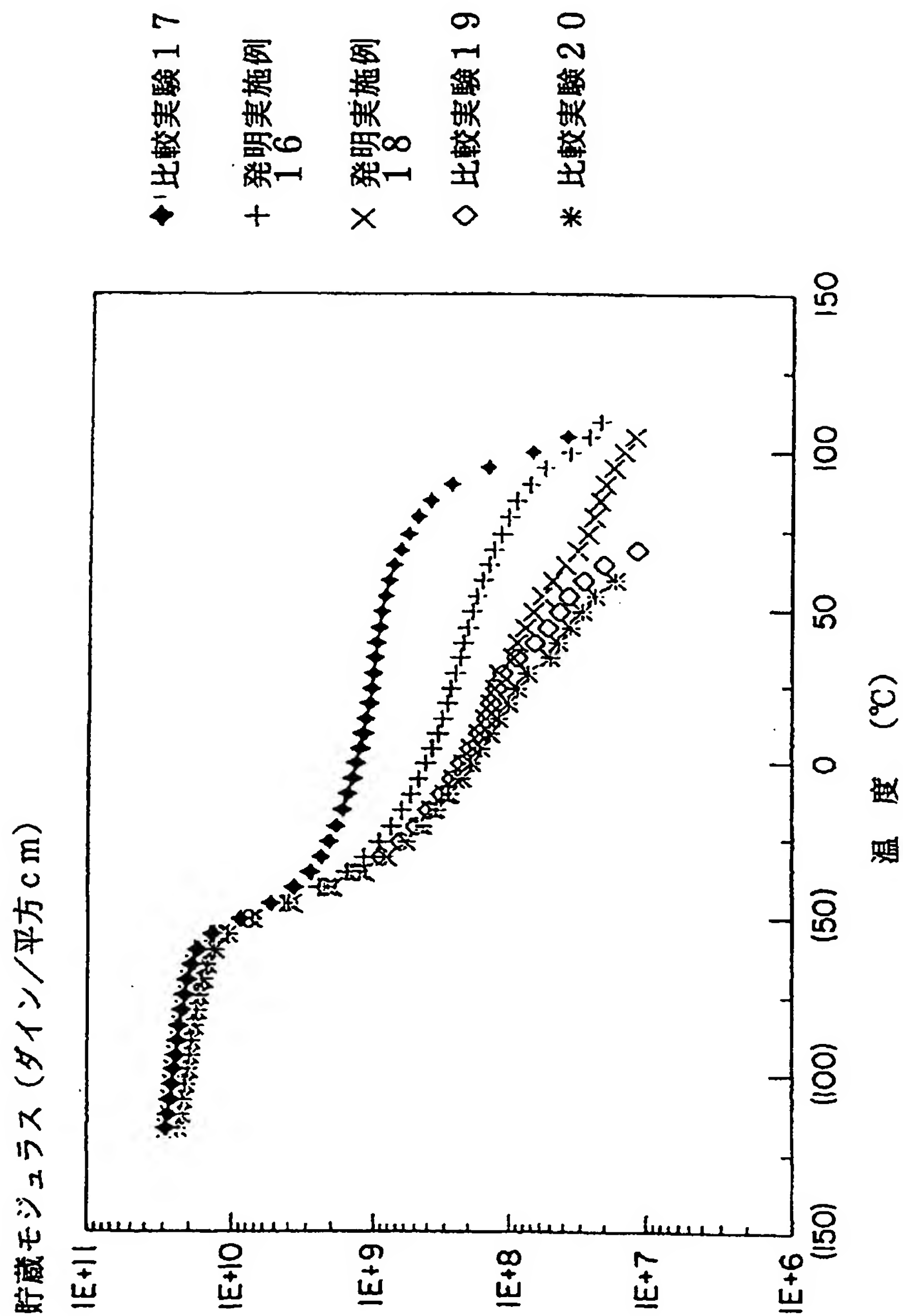
【第6図】



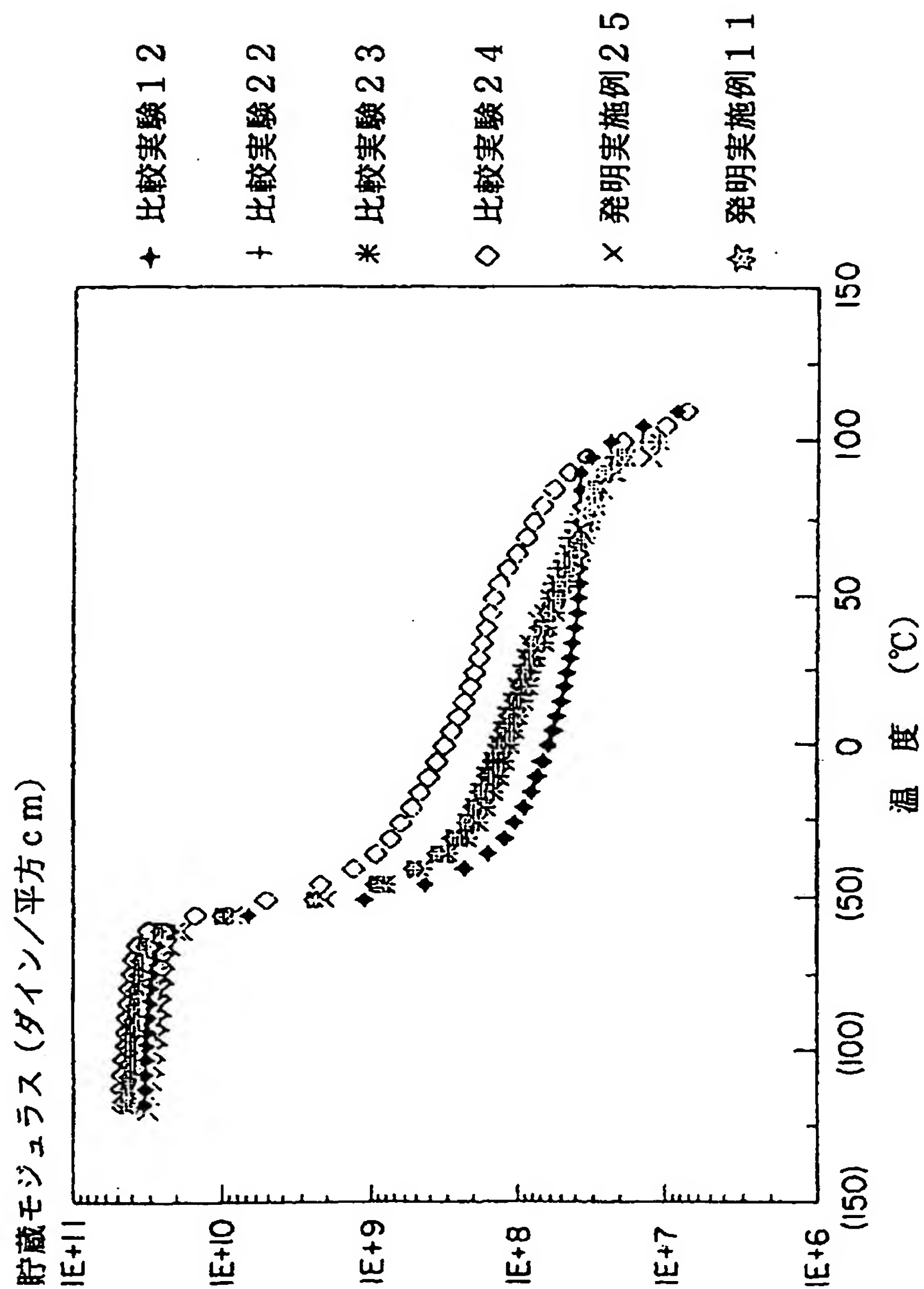
【第8図】



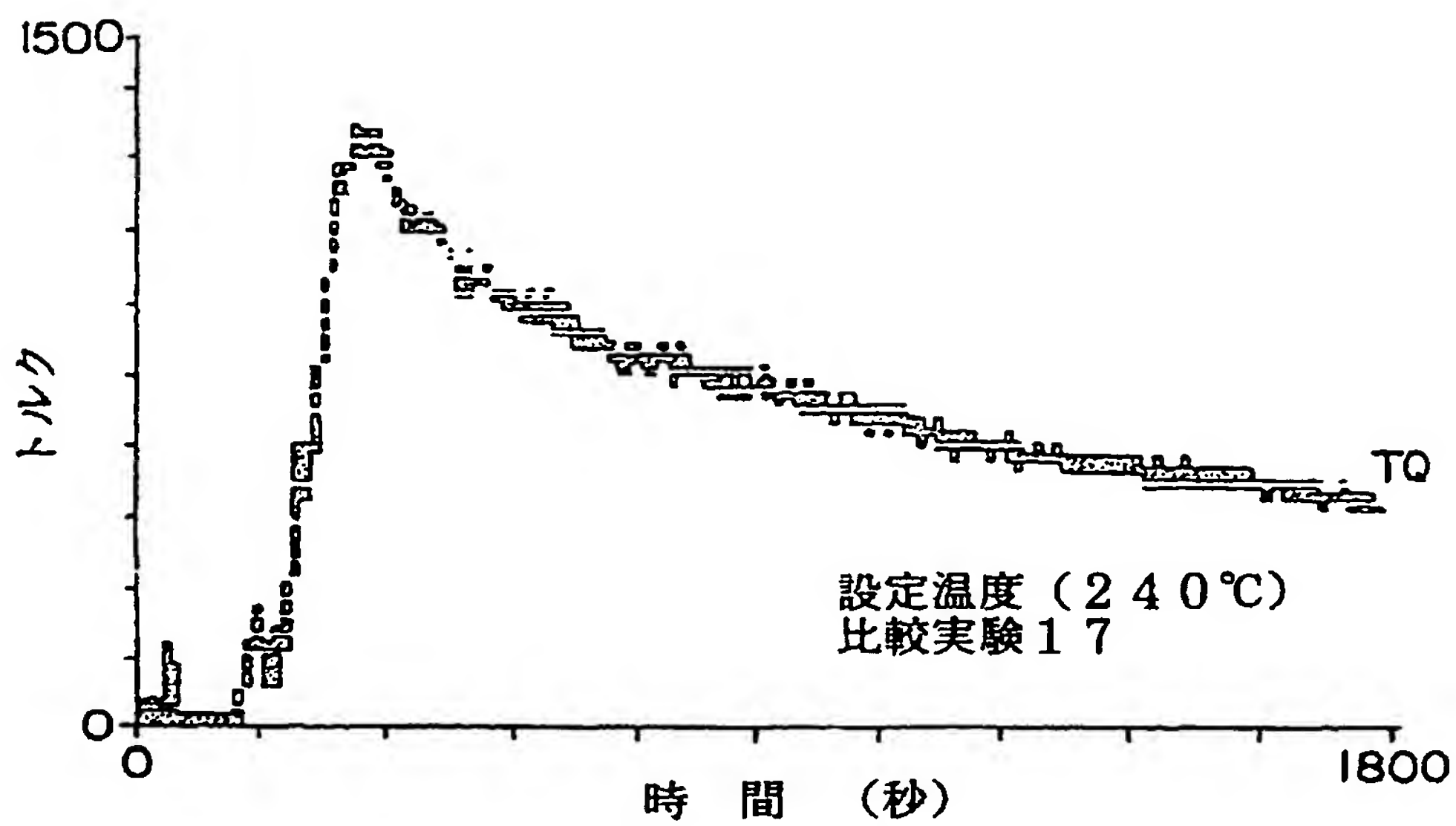
【第7図】



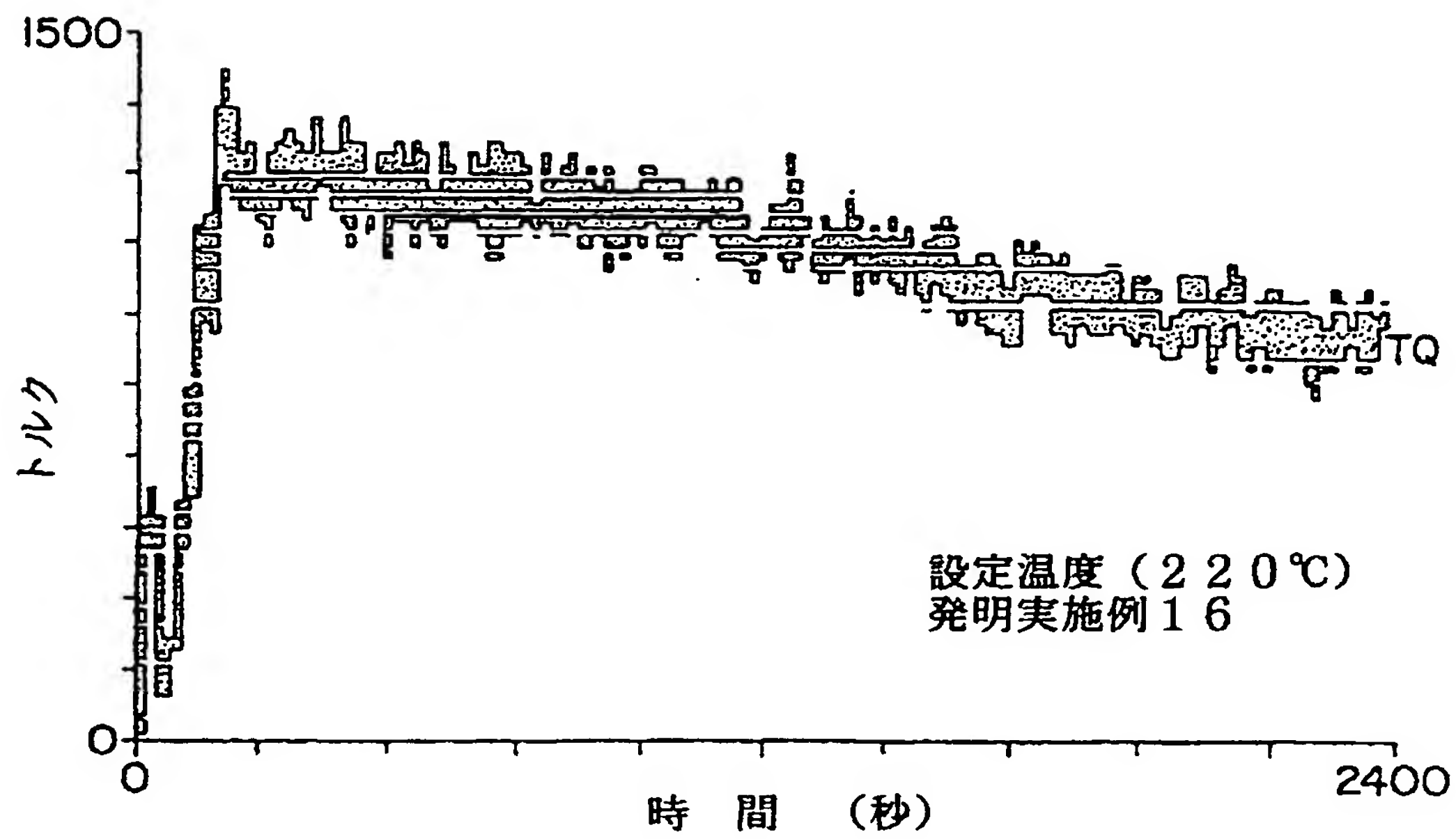
【第9図】



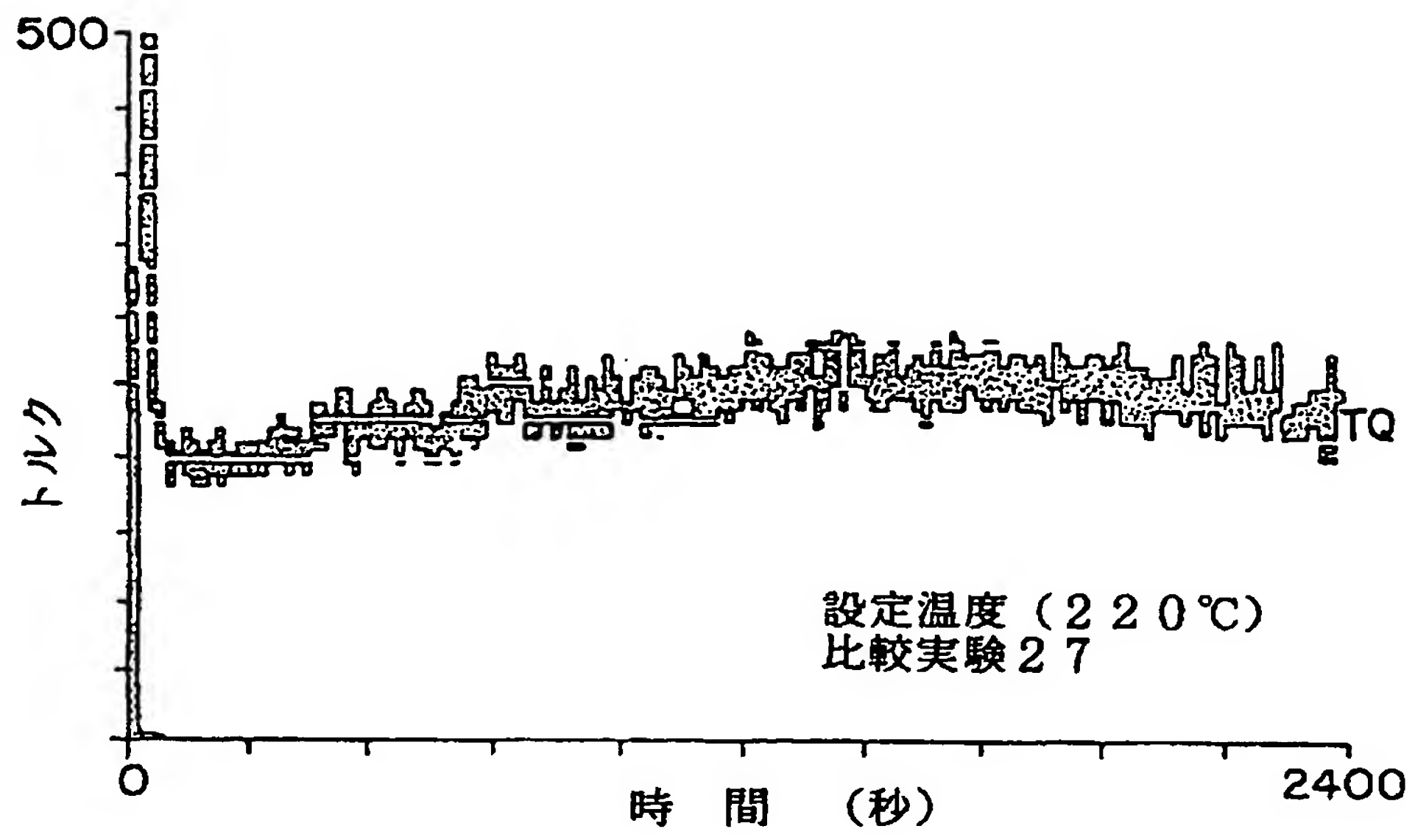
【第10図】



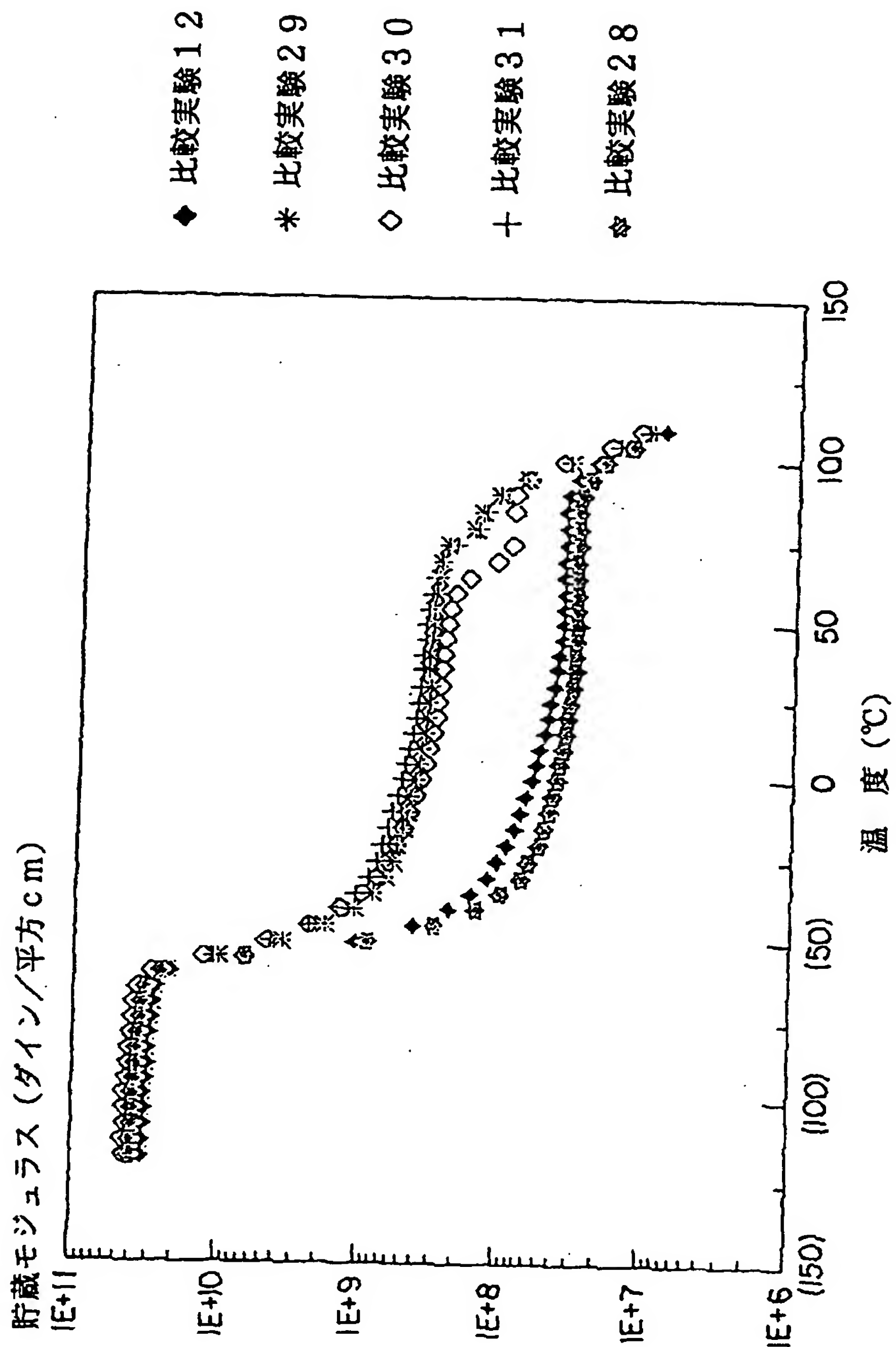
【第11図】



【第12図】



【第13図】



フロントページの続き

- (72)発明者 パン・デン・ベルゲン, ペーター・エフ・エム
オランダ・エヌエル・グラウ・アハテ
ラインドストラート23
- (72)発明者 バテイスティニ, アントニオ
スイス・シーエイチ・チューリヒ・シュールギストラツセ67
- (72)発明者 アーメド, ワシフ・ケイ
アメリカ合衆国テキサス州77545フレスノ・ブルーヘザーランド1715
- (72)発明者 ホ, トイ・エイチ
アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジャクソン・オーキッドコート54
- (72)発明者 ナイト, ジョージ・ダブリュー
アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジャクソン・ノースロード1618
- (72)発明者 パリク, デイーパク・アール
アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジャクソン・トリリウムコート59
- (72)発明者 パテル, ラジエン・エム
アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジャクソン・スカーレットオーク114
- (56)参考文献 特表 平8-506610 (J P, A)
特表 平8-508764 (J P, A)
特表 平8-501343 (J P, A)
特表 平9-501447 (J P, A)
国際公開93/8221 (WO, A 1)
- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
C08L 53/02
C08L 23/16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.